

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN  
SUPERIOR DE ENSENADA, BAJA CALIFORNIA**



---

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS  
EN FÍSICA DE MATERIALES**

---

**Síntesis y caracterización de nanovarillas de InGaN**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias

Presenta:

**Amanda Georgina Nieto Sánchez**

Ensenada, Baja California, México  
2014

Tesis defendida por  
**Amanda Georgina Nieto Sánchez**

y aprobada por el siguiente Comité

---

Dr. Oscar Edel Contreras López  
Director del Comité

---

Dr. Felipe Francisco Castellón Barraza  
Miembro del Comité

---

Dr. Santiago Camacho López  
Miembro del Comité

---

Dr. Gregorio Guadalupe Carbajal Arizaga  
Miembro del Comité

---

Dr. Leonel Susano Cota Araiza  
Coordinador del Posgrado en Física  
de materiales

---

Dr. Jesús Favela Vara  
Director de Estudios de Posgrado

*Octubre, 2014*

Resumen de la tesis que presenta **Amanda Georgina Nieto Sánchez** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Física de Materiales.

### **Síntesis y caracterización de nanovarillas de InGaN**

Resumen elaborado por:

---

Amanda Georgina Nieto Sánchez

En el presente trabajo se investigó la síntesis de nanovarillas de nitruro de indio con galio (InGaN) por el método CVD. Se sintetizaron varillas de InGaN sobre sustratos de cuarzo variando sistemáticamente la concentración de galio (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 y 60 % en peso con relación del peso total de metales). La estructura cristalina de todas las muestras se determinó por difracción de rayos X, además se evaluó el efecto de la concentración de Ga sobre la nanoestructura, para ello se examinó la morfología de cada una de las muestras por medio de microscopía electrónica de barrido. La composición de los materiales sintetizados se midió por espectroscopia de dispersión de energía por rayos X (EDS). Se realizó un análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las muestras con 0% y 25% de Ga, observando que, el crecimiento de las nanovarillas se da preferencialmente en la dirección C de la estructura wurtzita del InGaN. Al mismo tiempo la distancia interplanar observada en las nanovarillas con 0% de Ga corresponde con la reportada en la bibliografía, además se presenta una disminución en la distancia interplanar para la muestra con 25% de Ga en comparación con la muestra de 0% de Ga.

Se determinó el ancho de banda prohibida para las muestras con un contenido de Ga de 0, 10, 25 y 50% por medio de la técnica de catodoluminiscencia. A partir de los espectros de catodoluminiscencia se observó un corrimiento hacia el azul de la emisión del InN debido al aumento en la incorporación de Ga en la estructura. Las muestras con menor contenido de Ga presentaron una nanoestructuras tipo varilla las cuales fueron aumentando su grosor con el contenido de Ga hasta perder su morfología al alcanzar un contenido de Ga del 60 %, se concluyó que, bajo las condiciones de síntesis utilizadas, la nanoestructura unidimensional se pierde a medida que aumenta la cantidad de Ga debido a las diferencias de radios atómicos.

Palabras clave: **Semiconductores, nanovarillas, banda prohibida**

Abstract of the thesis by **Amanda Georgina Nieto Sánchez** presented as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Physics of Materials

### **Synthesis and characterization of InGaN nanorods**

Abstract by:

---

Amanda Georgina Nieto Sánchez

In this paper the synthesis of nanorods of gallium indium nitride (InGaN) by the CVD method was investigated. InGaN samples were synthesized on quartz substrates by systematically varying the concentration of gallium (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 and 60% by relative weight of the total amount of metals). The crystal structure of all samples was determined by XRD, besides the effect of the concentration of Ga on the morphology of the nanostructure was evaluated using scanning electron microscopy. The composition of the synthesized materials was measured by energy dispersive spectroscopy (EDS).

Analysis of transmission electron microscopy (TEM) of the samples with 0% and 25% of Ga was made, proving that the growth of the nanorods occurs preferentially in the C direction. At the same time the observed interplanar spacing in the nanorods with 0% Ga corresponds to that reported in the literature, besides a decrease in the interplanar distance for the sample with 25% Ga compared to the sample of 0% of Ga is observed.

Band gap width for the samples with 0, 10, 25 and 50% content of Ga was determined by cathodoluminescence technique. From cathodoluminescence spectra, a blue shift due to increase in the incorporation of Ga into the structure was observed. Samples had a nanowire structure, which were increased in thickness as the content of Ga was increased. At 60% Ga content they lose their structure. It was concluded that, under the synthesis conditions used, the one-dimensional nanostructure is lost as the amount of Ga increases due to the differences in atomic radius.

Keywords: **semiconductors, nanowires, band gap.**

## Dedicatoria

A mis padres, quienes siempre han sido mi apoyo y ejemplo de vida. Gracias a ellos, quienes se desarraigaron de su lugar de origen para ofrecernos un futuro mejor, es que estoy aquí. Les agradezco no desesperar ni perder la fe en mis logros. Todo su esfuerzo ha valido la pena y les prometo que no los decepcionare. Es por ustedes dos que soy lo que soy y espero lograr llegar a ser la mitad de lo grandes que son ustedes. Los amo.

A mis hermanos Jorge y Jaime, quienes a pesar de no siempre entender lo que hago, no pierden el entusiasmo y el interés por mí. Han sido mis compañeros de vida y espero podamos compartir muchas cosas más.

A mis abuelos que han sido una verdadera inspiración...

Mi abuelita Tere quien siempre se ha preocupado por mí y se ha alegrado con cada unos de mis logros.

Mis abuelos Alicia y Rafael para quienes nunca fui una niña normal, pero que siempre me mostraron su apoyo y cariño. Aunque no sigan con nosotros, se que siempre me están cuidando.

A Mario, quien se ha convertido en mi compañero de aventuras. Gracias por vivir día a día las alegrías y tristezas a mi lado, gracias por ser mi mayor apoyo y nunca dejar que perdiera la fe en mí. En tus ojos veo todo lo que podemos llegar a ser y me das la confianza y seguridad para lograrlo. Gracias por siempre hacerme dar lo mejor de mí y un poco más. Aun nos quedan muchos pasos por dar, pero espero poder seguirlos dando a tu lado. Gracias por tu amor y cariño en esta etapa y en todas las etapas de mi vida. Lo logramos pichón!

## Agradecimientos

Al Dr. Oscar Edel contreras por darme la oportunidad de ser parte de su equipo de trabajo y estar siempre en la mejor disposición de brindarme apoyo. Gracias por todas nuestras reuniones de trabajo que fueron siempre tan provechosas. Ha sido un gran maestro y un gran ejemplo. Sus consejos y experiencias han hecho posible este trabajo. Gracias por todo.

Al Dr. Felipe Castellón por su ayuda, consejos, experiencias y por estar siempre al pendiente mi trabajo, así como de mi seguridad en el laboratorio.

Al Dr. Santiago Camacho, por su gran ayuda en la realización de este trabajo, y por siempre tener una sonrisa, un consejo oportuno y sugerencias muy útiles. Fue un gusto trabajar con usted.

Al Dr. Gregorio Carbajal, por ser además de mi asesor, un buen amigo en quien siempre pude apoyarme para encontrar el rumbo adecuado en mi trabajo. Nuestras reuniones, aunque fueron pocas, fueron todas muy productivas. Gracias a sus experiencias y consejos en el laboratorio es que se logro llevar a cabo un buen trabajo.

Al Dr. Manuel Herrera, quien ha sido testigo de toda mi formación profesional y que siempre me ha tendido una mano amiga. Gracias por estar siempre al pendiente de mi trabajo y ayudarme a llevarlo a cabo. Ha sido para mí un ejemplo y una inspiración tanto como profesionista así como ser humano. Gracias por brindarme siempre su apoyo y espero poder seguir contando por más tiempo con su amistad.

Al Dr. Gustavo Hirata, por su amabilidad y disponibilidad para facilitarme equipos así como para orientar mi trabajo.

Al Dr. José Manuel Romo por su apoyo y orientación en el laboratorio.

A la técnico Eloísa Aparicio por su apoyo tanto técnico como humano. Agradezco su amistad y cordialidad. Gracias por tener siempre una palabra amable y una sonrisa diaria.

Al técnico Israel Gradilla por no perder la esperanza en cada sesión de SEM. Gracias a sus consejos y comentarios era más agradable visitar el microscopio.

Al personal de CICESE (Departamento de óptica y ciencias de la tierra), el M.C. Luis Ríos, el técnico Luis Gradilla y al Sr. Javier Dávalos quienes siempre me atendieron con una sonrisa y hasta con un plato de comida.

A todo el personal de CNYN quienes siempre fueron amables conmigo. Muchas gracias al Sociólogo Efraín Mendoza por sus consejos y agradables pláticas.

A mis amigos de toda la vida Angie, David, Alejandra, Edna y Linda por seguir siendo mis amigos a pesar mis grandes ausencias y mi falta de atenciones hacia ellos. Por aguantarme y quererme aunque siempre estuviera “ocupada con la escuela y/o tesis”. Hare un esfuerzo por ser una mejor amiga y poder corresponder todo su apoyo.

A mis compañeros de generación: “El club de los barbajanes” (Juan “Salvaje”, Rolando “Caballero” y hasta Andrei) por siempre hacerme reír con sus salvajadas y ocurrencias. Lograron que la transición por la maestría fuera mas divertida.

A mis amigos durante la maestría: Juanita, Boni, Nuyelli (quien me hacia compañía en el laboratorio los sábados de madrugada), Marcelino, Dalia, Mayra, Paola, Karlita, Isabel, David, Marlene y Elizabeth con quienes entre risas y quejas compartíamos penas y alegrías de nuestros trabajos de tesis.

A mis grandes y queridos amigos Manuel, Samuel e Ivis, por quienes, a pesar del tiempo y las experiencias, siento un gran cariño y siempre me hará reír acordarme de nuestras aventuras de universidad.

Al personal administrativo de CICESE quienes siempre tuvieron la mejor disposición por ayudarme con mis trámites. A Norma Fuentes, Citali Martínez, Dolores Sarracino e Ivonne Best por su amabilidad y eficiencia durante toda mi maestría.

A los técnicos Francisco Ruiz, David Domínguez, Jaime Mendoza, Juan Peralta y Margot Sainz.

Al CONACYT por otorgarme la beca # 262477 durante los meses Septiembre-Diciembre 2011

## Lista de figuras

Figura		Página
1	Escala dimensional de las nanoestructuras.....	1
2	Representación de los estados de densidad electrónica dependientes de la dimensión.....	2
3	Estructura cristalina tipo Wurtzita del GaN/InN.....	6
4	Esquema simplificado de un diodo emisor de luz de GaN, según patente US 6, 787, 435 B2.....	7
5	Emisión de dispositivos optoelectrónicos basados en InGaN a diferentes concentraciones.....	9
6	Ilustración del crecimiento de un cristal de silicio por el método VLS.....	11
7	Arreglo experimental para la preparación de nanovarillas de GaN	12
8	Patrones de difracción de películas de InGaN crecidas a diferentes temperaturas.....	15
9	Diagramas de fase de nanovarillas de InN con variaciones de (a) altura, (b) radio y (c) densidad como función de la temperatura y tasa entre III/V.....	16
10	Imágenes de SEM de nanovarillas de InGaN con diferentes longitudes: (a) 400 nm, (c) 290 nm, (e) 125 nm.....	17
11	Imágenes de SEM de las nanovarillas de InGaN, partiendo de GaN hacia InN, con longitudes de (a) 500 nm y (b) 1 micrómetros	17
12	Arreglo experimental para el proceso CVD.....	23
13	Crecimiento de estructuras unidimensionales por el método VLS..	24
14	Diferentes respuestas de la muestra al interactuar con los electrones.....	27
15	Elementos del microscopio electrónico de barrido.....	28
16	Elementos del microscopio electrónico de transmisión.....	30
17	Representación del camino óptico que recorren las ondas al interactuar con los átomos del material.....	31
18	Representación de la estructura hexagonal desplazada.....	32

## Lista de Figuras (continuación)

Figuras	Página
19 Teoría de bandas para conductores, semiconductores y aislantes.....	33
20 Procesos de luminiscencia en un semiconductor.....	34
21 Distribución de las partículas de oro formadas sobre el sustrato.	37
22 Medición del diámetro de algunas partículas de oro.....	37
23 Micrografía de la muestra A (InN) a 16 000x.....	39
24 Espectro de EDS para la muestra A (InN).....	40
25 Patrón de difracción de rayos x de la muestra A.....	41
26 Espectro de emisión de la muestra A.....	42
27 Imagen por electrones secundarios e imagen de catodoluminiscencia de la muestra A.....	43
28 Micrografía de SEM de la Muestra B.....	45
29 Espectro de EDS de una esfera de la muestra B.....	46
30 Micrografía de SEM de la Muestra C .....	48
31 Micrografía de SEM de la muestra D .....	49
32 Micrografía de SEM de la muestra E.....	49
33 Micrografía de SEM de la muestra F.....	50
34 Micrografía de SEM de la muestra G.....	51
35 Micrografía de SEM de la muestra H.....	51
36 Micrografía de SEM de la muestra I (5000x).....	52
37 Micrografía de SEM de la muestra I (10 000x).....	53
38 Micrografía de SEM de la muestra J (2000x).....	53
39 Imagen de la muestra J a 10 000x.....	54
40 Difractogramas de muestras a diferentes concentraciones de Ga.....	56

## Lista de Figuras (continuación)

Figuras		Página
41	Espectros de emisión de las muestras A, C F e I.....	58
42	Espectros de EDS correspondientes a la muestra F.....	59
43	Imagen de TEM de una varilla de la muestra A (Varilla A-1).....	61
44	A) Imagen de TEM de una varilla de la muestra A-1, b) Amplificación de la imagen de la misma varilla.....	62
45	Imagen de TEM muestra A (Varilla A-3).....	63
46	Imagen de TEM alta resolución de la Varilla A-1.....	64
47	Imagen de TEM de alta resolución de la varilla A-2.....	65
48	Imagen de alta resolución de varilla de la muestra A-3.....	66
49	Imagen de TEM de varilla de la muestra F (varilla F-1).....	67
50	Imágenes de TEM de la muestra F-2.....	68
51	Imagen de alta resolución de la muestra F (varilla F-2).....	68
52	Imagen de alta resolución de una varilla en la muestra (varilla F- 2).....	69
53	Propuesta del modelo de crecimiento de las varillas.....	72

## Lista de tablas

Tabla		Página
1	Propiedades de los nitruros del grupo III.....	5
2	Composición en % Peso de los precursores metálicos utilizados.....	47

## Tabla de contenido

	Página
<b>Resumen español</b> .....	ii
<b>Resumen inglés</b> .....	iii
<b>Dedicatorias</b> .....	iv
<b>Agradecimientos</b> .....	v
<b>Lista de Figuras</b> .....	vii
<b>Lista de Tablas</b> .....	x
<b>Capítulo 1. Introducción y motivación del trabajo</b>	1
1.1 Nanoestructuras.....	1
1.1.1 Nanoestructuras 0-dimensionales. Nanopartículas.....	3
1.1.2 Nanoestructuras 1-dimensionales: nanovarillas.....	3
1.1.3 Nanoestructuras 2 –dimensionales.....	4
1.2 Nanovarillas semiconductoras de nitruros del grupo III-V.....	5
1.2.1 Nitruro de Galio (GaN).....	6
1.2.2 Nitruro de Indio (InN).....	7
1.2.3 Aleaciones ternarias de InGaN.....	8
<b>Capítulo 2. Antecedentes</b>	10
2.1 Trabajo Previo.....	11
<b>Capítulo 3. Hipótesis y objetivos el trabajo</b>	19
3.1 Hipótesis.....	19
3.2 Objetivo general .....	19
3.2.1 Objetivos particulares.....	19
<b>Capitulo 4. Desarrollo experimental y técnicas de caracterización</b>	20
4.1 Metodología experimental.....	20
4.1.1 Materiales y equipo.....	20
4.1.2 Metodología.....	21
4.1.2.1 Limpieza de sustratos.....	21
4.1.2.2 Deposito de películas de oro sobre superficie de cuarzo.....	21
4.1.2.3 Formación de partículas de oro sobre el sustrato.....	22
4.1.2.4 Proceso CVD para la formación de nanovarillas de InGaN.....	22
4.1.2.4.1 Condiciones experimentales.....	22
4.2 Técnicas de crecimiento.....	23
4.2. 1 Crecimiento vapor-liquido-solido (VLS) de nanovarillas semiconductoras.....	23
4.2.2 Depósito de vapores químicos CVD.....	25
4.3 Técnicas de caracterización.....	26
4.3.1 Microscopia electrónica.....	26
4.3.2 Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.....	27
4.3.3 Espectroscopia de dispersión de energía por rayos X (EDS).....	28
4.3.4 Microscopio electrónico de transmisión (TEM).....	29

## Tabla de contenido (continuación)

4.4 Difracción de rayos X.....	30
4.4.1 Ley de Bragg.....	30
4.4.2 Sistema cristalino hexagonal.....	32
4.5 Catodoluminiscencia.....	33
4.5.1 Semiconductores.....	33
4.5.2 Luminiscencia en los semiconductores.....	34
<b>Capítulo 5. Resultados y discusiones</b>	<b>36</b>
5.1 Tratamiento de los sustratos. Formación de nano partículas de oro sobre los sustratos de cuarzo.....	36
5.2 Crecimiento de nanovarillas de InN.....	38
5.3 Incorporación de Ga en las varillas de InN.....	44
5.4 Incremento de la concentración de Ga en las varillas de InGaN.....	47
5.5 Exploración de la incorporación de galio en las varillas de InGaN...	55
5.5.1 Análisis de la estructura cristalina.....	55
5.5.2 Análisis de las propiedades ópticas en base a los resultados de catodoluminiscencia.....	57
5.5.3 Resultados de TEM.....	60
5.5.3.1 Imágenes e TEM de alta resolución para muestra A.....	63
5.5.4 Imágenes de TEM de la muestra F.....	66
5.5.4.1 Imágenes de TEM de alta resolución para muestra F.....	68
5.6 Discusiones generales.....	69
5.6.1 Formación de partículas de oro.....	69
5.6.2 Formación de las varillas.....	70
5.6.3 Discusión de XRD y catodoluminiscencia.....	72
5.6.4 Discusión de TEM.....	73
<b>Capitulo 6. Conclusiones</b>	<b>74</b>
<b>Referencias bibliográficas.....</b>	<b>76</b>

# Capítulo 1

## Introducción y motivación del trabajo

### 1.1 Nanoestructuras

La nanotecnología es el área que se dedica a la creación de materiales, estructuras funcionales y dispositivos en una escala nanométrica. Las estructuras que poseen un tamaño promedio (de grano o de fase) del orden de nanómetros ( $10^{-9}$  m) se clasifican como materiales nanoestructurados (MNE).

Actualmente, en un sentido más amplio del término, los granos o cúmulos de tamaños menores a los 100 nm, así como películas o filamentos de esta dimensión son catalogados como una nanoestructura (Seeger K., 2004). La Figura 1 muestra una escala comparativa del tamaño existente entre algunas nanoestructuras sintéticas y ciertos objetos y/o organismos presentes en la naturaleza.

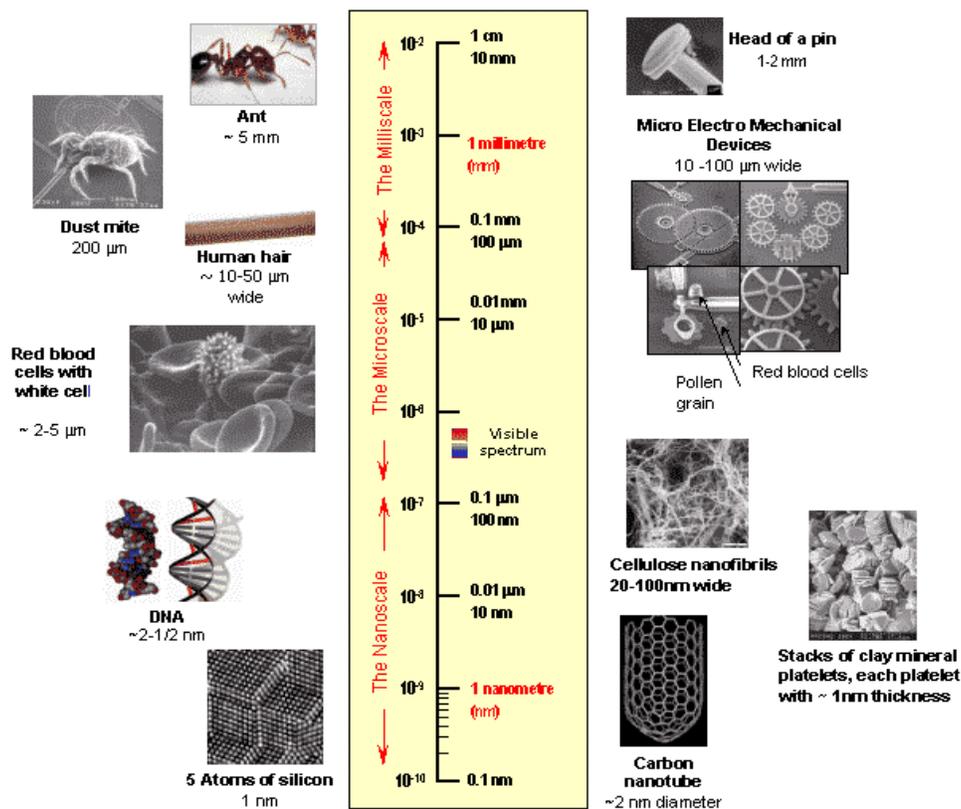


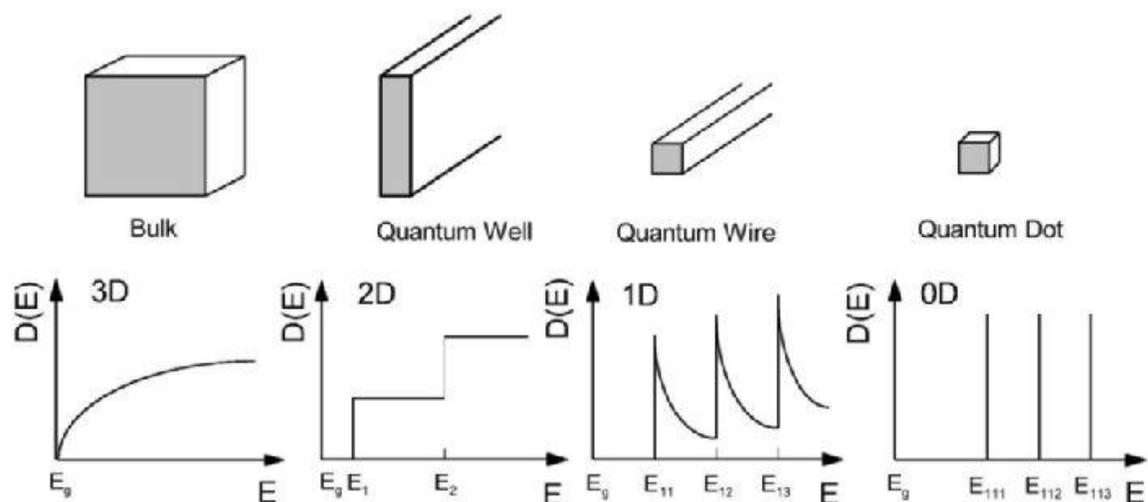
Figura 1. Escala dimensional de las nanoestructuras (Seeger K., 2004)

El interés en los materiales nanoestructurados ha sido estimulado por el hecho de que, al contar con dimensiones en escalas nanométricas (grano, partícula, película), con alta proporción superficie/volumen, estos materiales demuestran propiedades mecánicas, ópticas, electrónicas y magnéticas únicas, diferentes a las del mismo material en volumen.

Las propiedades de los MNE dependen, principalmente, de 3 características comunes (Nalwa H., 2002):

- i. Tamaño de grano (<100 nm) y distribución de tamaños reducida.
- ii. La presencia de interfaces, más específicamente fronteras de grano, superficies libres, etc.
- iii. Interacción entre los componentes dominantes.

Las nanoestructuras se pueden clasificar de acuerdo a sus dimensiones, estructuras 0-dimensionales, 1- dimensionales y 2-dimensionales. En la Figura 2 se puede observar el efecto del tamaño (en el régimen nanométrico) de la dimensión física sobre la densidad de estados electrónicos de un material nanoestructurado.



**Figura 2: Representación de los estados de densidad electrónica dependientes de la dimensión (Chen X., et al, 2000).**

En la figura 2 podemos apreciar que cuando los electrones están confinados en una región pequeña del espacio, sus estados accesibles se encuentran cuantizados. Estos

estados discretos son conocidos como estados de pozo cuántico (Quantum WellStates) y su espaciamiento en energía depende notablemente del tamaño de la zona espacial en que estén confinados.

Como el estado fundamental de un sistema físico es función de la densidad electrónica y ésta cambia abruptamente cada vez que una nueva banda de estados de pozo cuántico (QWS) cruza el nivel de Fermi, hay que suponer que hay una gran cantidad de propiedades que dependerán del tamaño: estos son los llamados “efectos de tamaño cuántico” (Danese, A. G.; Curti, F. G. y Bartynski, R. A., 2004).

### **1.1.1 Nanoestructuras 0-dimensionales. Nanopartículas (Eunjung C., 2009)**

Las nanopartículas son estructuras que se encuentran entre 1 y 100 nanómetros de tamaño. En la nanotecnología, una partícula se define como un pequeño objeto que se comporta como una unidad completa con respecto a sus propiedades y a sus mecanismos de transporte.

En la fabricación de nanopartículas, el tamaño pequeño no es el único requerimiento. Para cualquier aplicación práctica, las condiciones de crecimiento necesitan ser controladas de manera que las nanopartículas resultantes tengan las siguientes características:

- i) Distribución uniforme de tamaño de partícula.
- ii) Morfología similar.
- iii) Composición química y estructura cristalina similar.

### **1.1.2 Nanoestructuras 1-dimensionales: nanovarillas (Choi H., 2012).**

Las estructuras 1-dimensionales han sido denominadas a través de una variedad de nombres incluyendo: fibras, nanoalambres, nanovarillas, etc.

Las nanovarillas son estructuras con diámetros por debajo de los 100 nm y longitudes que van desde varios cientos de nm hasta cm. Debido a las dimensiones de sus radios

presentan efectos de confinamiento cuántico, lo cual les da propiedades físicas diferentes al compararlos con el mismo material en volumen.

Su geometría unidimensional proporciona una gran área superficial con radio de curvatura pequeño; esto les otorga gran flexibilidad mecánica así como resistencia a los esfuerzos. Estas propiedades resultan ventajosas en muchas aplicaciones mecánicas.

Además de lo anterior, poseen propiedades anisotrópicas que pueden ser interesantes desde el punto de vista de la ingeniería de nanomateriales. Dado que el tamaño de estos materiales es comparable con las longitudes de onda de la luz visible, son materiales prometedores para aplicaciones optoelectrónicas avanzadas.

### **1.1.3 Nanoestructuras 2 –dimensionales.**

Son sistemas reales de confinamiento cuántico en los cuales, cualquier tipo de portador (electrones, átomos, excitones, etc) están confinados en una dirección; manteniendo libres las otras dos direcciones para el movimiento.

Las estructuras 2-dimensionales que presenten geometrías específicas exhibirán características únicas dependientes de la morfología; esto ha sido aprovechado en la construcción de nanodispositivos. Estas estructuras son interesantes no solo para entender sus mecanismos de crecimiento, sino además para la investigación y el desarrollo de nuevos sensores, fotocatalisis, nanoreactores, etc (Eunjung C., 2009).

Una aplicación de estas estructuras 2-dimensionales son los LED's basados en multibarreras cuánticas de InGaN. Estos tienen una alta capacidad calorífica y baja sensibilidad a la radiación ionizante al igual que el resto de los nitruros del grupo III, lo que vuelve a esta aleación un material adecuado para construir celdas fotoeléctricas, las cuales pueden ser útiles en arreglos usados en satélites.

## 1.2 Nanovarillas semiconductoras de nitruros del grupo III-V (Morkoç H., 1999)

Durante las últimas 3 décadas, los sistemas semiconductores basados en nitruros de los grupos III han adquirido importancia tecnológica en la industria de los dispositivos optoelectrónicos.

Los materiales GaN, AlN e InN forman aleaciones (con estructura cristalina tipo wurtzita) cuyas brechas energéticas van de los 0.7 eV para InN, 3.4 eV para GaN y 6.2 eV para AlN. Los nitruros pertenecientes al grupo III pueden utilizarse en sistemas optoelectrónicos que son activos a longitudes de onda que van desde el rojo hasta el ultravioleta.

El carácter fuertemente covalente del enlace del nitrógeno con los elementos del grupo III, influye en que la estabilidad térmica y mecánica de los nitruros sea muy elevada. (Naranjo F., 2003).

En la Tabla 1 se enlistan algunas de las propiedades características de los compuestos GaN, AlN e InN.

**Tabla 1. Propiedades de los nitruros del grupo III**

Material	GaN	AlN	InN
<b>Estructuracristalina</b>	Wurtzita	Wurtzita	Wurtzita
<b>Sustratonativo</b>	No	No	No
<b>a (Å)</b>	3.189	3.112	3.548
<b>c (Å)</b>	5.185	4.982	5.76
<b>Desajuste de la red con GaN (%)</b>	0	2.48	-10.12
<b>Conductividad térmica a 300K (W/cmK)</b>	1.3	2.0	0.8
<b>Punto de fusión (°C)</b>	2500	3000	1100

### 1.2.1 Nitruro de Galio (GaN)

La síntesis del GaN fue descrita en 1932 por Johnson, W., Parson, J. y Crew, M. Johnson *et al*, convirtieron galio metálico en GaN utilizando un flujo de  $\text{NH}_3$ . Sin embargo, lo que lanzó al GaN a la carrera de los dispositivos semiconductores, fue su síntesis en forma epitaxial sobre sustratos de zafiro (He, M. *et al*, 2000).

Su estabilidad química a altas temperaturas, combinada con su dureza, vuelve al GaN un material atractivo para operación de dispositivos electrónicos que trabajen a altas temperaturas y en ambientes alcalinos (He, M. *et al*, 2000).

El GaN es un semiconductor de transición directa, esta propiedad le permite a los electrones caer desde la banda de conducción hasta la banda de valencia, sin cambio en su momento (no hay emisión de fonones) lo que ocasiona la emisión espontánea de un fotón de luz (Liu, L. y Edgar, J. H., 2002).

El GaN posee un peso molecular de 83.727 gr/mol. Cristaliza en la estructura hexagonal tipo wurtzita (P63mc) con parámetros de red:  $a = 3.189 \text{ \AA}$  y  $c = 5.182 \text{ \AA}$ . (figura 3). Posee, además una temperatura de fusión de  $2500 \text{ }^\circ\text{C}$  cuando se encuentra en un atmósfera de  $\text{N}_2$  o  $\text{NH}_3$  y de  $997 \text{ }^\circ\text{C}$  en vacío (Berger, L. I., 1997)

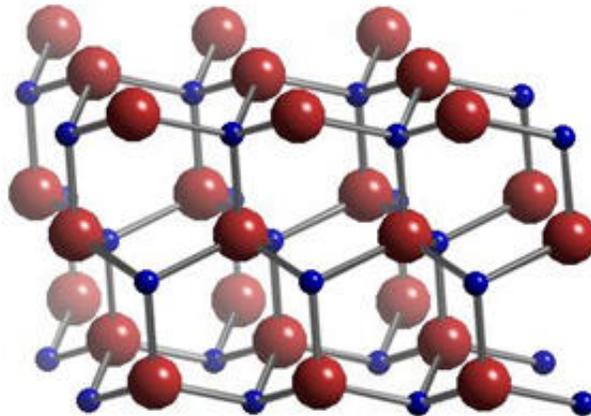
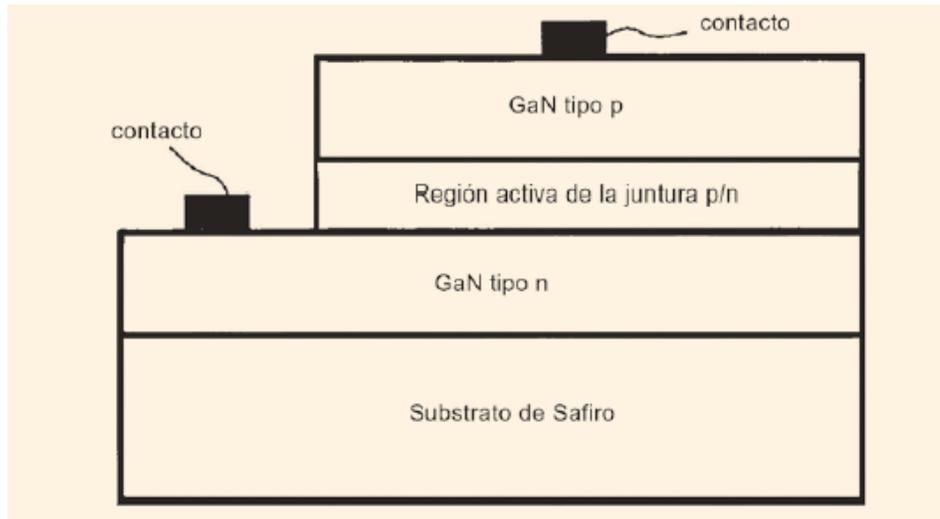


Figura 3. Estructura cristalina tipo Wurtzita del GaN/InN (Chavez Hernandez, K., 2011).

Desde 1990, el GaN ha sido utilizado para la fabricación de diodos emisores de luz (LEDs) en la región azul, complementando así la gama de colores primarios producidos por LEDs. Mediante la incorporación de indio en la red de GaN se puede disminuir el valor de la banda prohibida ( $3.4 \text{ eV}$ ) y así determinar el color de la emisión del fotón del

LED de GaN. En la Figura 4 se muestra un diagrama de las capas empleadas en la fabricación de dispositivos LED diseñados por Nakamura S. (1998).



**Figura 4. Esquema simplificado de un diodo emisor de luz de GaN, según patente US 6, 787, 435 B2 (Nakamura, S., 1998).**

El GaN crece de forma intrínseca con una conductividad tipo-n, debida principalmente a vacancias de nitrógeno. Además de esto, puede formar aleaciones sólidas continuas con el AlN e InN. Una aleación entre AlN, InN y GaN produciría un compuesto con una banda prohibida dependiente de la concentración, la cual podría oscilar entre los 0.7 y los 6 eV (Berger, L. I., 1997).

### **1.2.2 Nitruro de Indio (InN) (Mokoç, H., 2001)**

El nitruro de Indio no ha recibido la misma atención experimental que se le ha brindado a otros nitruros pertenecientes al grupo III (GaN y AlN). Esto se debe a las dificultades presentes en el crecimiento de capas cristalinas de InN y a la existencia de semiconductores alternativos que no presentan esta problemática, los cuales tienen brechas energéticas cercanas a la del InN (0.7-2.0eV).

El InN es similar al GaN y al AlN en el sentido de que sufre de una alta concentración de defectos nativos, los cuales resultan, en su mayoría, vacancias de nitrógeno (Mokoc H., 2001).

El InN resulta interesante desde el punto de vista tecnológico, debido a su estrecha banda prohibida de energía (alrededor de 0,7 eV), una masa efectiva de electrones baja, movilidad de portadores, y de alta velocidad de saturación. Estas propiedades vuelven al InN un material útil para la fabricación de transistores con alta movilidad de electrones, dispositivos de alta frecuencia, y celdas solares que absorben el rango visible del espectro electromagnético.

Sin embargo, el crecimiento de películas de InN con alta calidad cristalina es difícil debido a la falta de sustratos adecuados. Se ha visto que el crecimiento de películas de InN sobre zafiro o silicio a menudo resulta en una alta densidad de dislocaciones, debido a los desajustes en los parámetros de red y a la diferencia del coeficiente de expansión térmica.

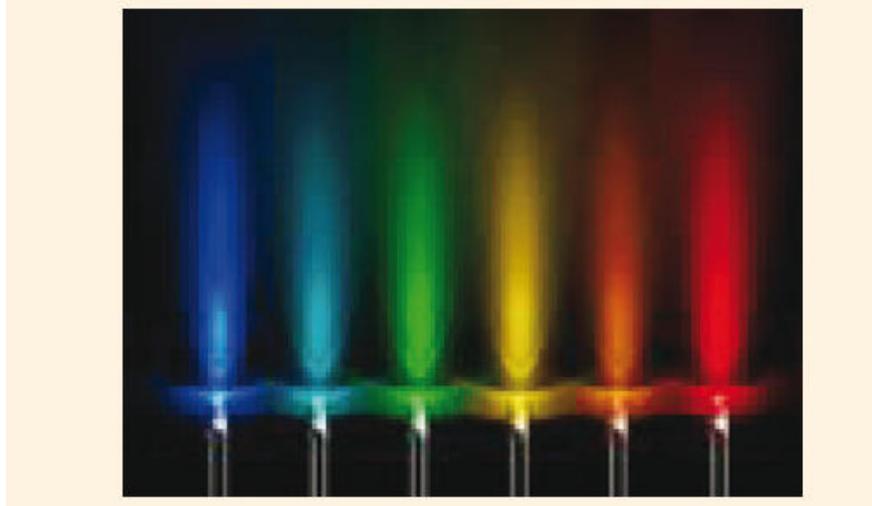
Se ha propuesto que la alta densidad de dislocaciones se puede reducir, e incluso eliminar, mediante el crecimiento de varillas de InN, las cuales son menos sensibles a los esfuerzos laterales (tensión o compresión) presentes en un crecimiento bidimensional (películas delgadas) (Bhuiyan, A. G., Hashimoto, A. y Yamamoto, A., 2003).

El nitruro de indio tiene un peso molecular de 128.83 g/mol. Cristaliza en la estructura hexagonal tipo wurtzita con parámetros de red:  $a = 3.540\text{Å}$  y  $c = 5.76\text{Å}$ . Posee un punto de fusión  $1100^{\circ}\text{C}$  cuando se encuentra bajo una presión de  $\text{N}_2$  (3MPa) (Berger, L. I., 1997).

### **1.2.3 Aleaciones ternarias de InGaN**

Los semiconductores con base en nitruros del grupo III, como el nitruro de galio (GaN) y sus aleaciones relacionadas, han recibido una gran atención debido a su amplia gama de aplicaciones prácticas. Los nitruros semiconductores forman un sistema de aleación continua con ancho de bandas prohibidas directas, que varía aproximadamente de 0.7 (InN) a 6,2 eV (AlN) (Yam, F. y Hassan, Z., 2008).

El InGaN se ha considerado como el más importante e indispensable de los materiales utilizados para la fabricación de dispositivos emisores de luz que son activos en todo el rango visible y parte de las regiones del UV cercano (Figura 5) (Nakamura, S., 1998).



**Figura 5. Emisión de dispositivos optoelectrónicos basados en InGaN a diferentes concentraciones. Tomado de <a href='\"http://www.tradenote.net/Lamps\_2/\"'/>http://www.tradenote.net/Lamps\_2/</a>**

De acuerdo a Yu, P. y Cardona M. (2005) las condiciones ideales para el crecimiento del InGaN no han sido determinadas con precisión. Es por esto que algunas de las propiedades físicas y químicas siguen siendo estimadas con base en los dos compuestos binarios, GaN e InN: por ejemplo, la banda prohibida, parámetros de red, las constantes elásticas, masa efectiva de electrones, entre otros (Yu, P. y Cardona M., 2005).

El crecimiento de películas delgadas de InGaN de alta calidad cristalina es una tarea difícil. Esta dificultad de crecimiento radica en varios aspectos, por ejemplo la gran diferencia de espaciamiento interatómico entre el InN y el GaN resulta en la falta de miscibilidad en la fase sólida, así como de una alta presión de vapor del InN comparada con la presión de vapor del GaN, lo cual conduce a una baja incorporación de In en la aleación (Yam, F. y Hassan, Z., 2008).

Sin embargo, algunos problemas, como la baja incorporación de indio, se han podido resolver al optimizar los parámetros de crecimiento tales como, utilizar temperaturas

relativamente bajas de crecimiento, una tasa alta del flujo de los componentes V/III y crecimiento a una tasa baja.

Otra opción para reducir los problemas de la diferencia de espaciado atómico, es conducir el crecimiento del semiconductor de manera estructurada unidimensionalmente (nanovarillas) (Takahashi, K., Yoshikawa, A. y Sandhu, A., 2007).

## Capítulo 2

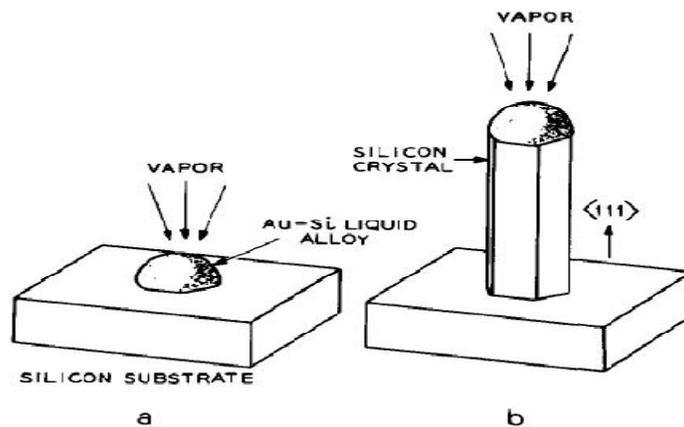
### Antecedentes

#### 2.1 Trabajo previo

Entre las nanoestructuras semiconductoras, las nanovarillas de GaN e InN son de gran interés para dispositivos optoelectrónicos debido a la alta movilidad de sus electrones y a la habilidad para controlar el ancho de la banda prohibida del compuesto que resulta de su aleación (Alferov ,Z. I. , 1998).

La síntesis de las nanovarillas semiconductoras con base en nitruros ha sido reportada utilizando diferentes métodos de crecimiento tales como ablación láser (Cheng, G., *et al* ,1999), depósito de vapores químicos (CVD) (Chen, X. et al, 2000) y depósito químico de vapores metal orgánicos (MOCVD) (Brock, S. ,2004).

La mayoría de estos métodos utilizan un catalizador metálico para crecer las nanovarillas, siguiendo el mecanismo vapor – líquido – sólido (VLS) propuesto por Wagner R.S.y Ellis W.C en 1964 (Figura 6).



**Figura 6. Ilustración del crecimiento de un cristal de silicio por el método VLS. (a) Condiciones iniciales con una gota líquida en el sustrato, (b) Crecimiento del cristal con una gota líquida en la punta ( Wagner R.S.y Ellis W.C., 1964)**

En la literatura se ha reportado que las nanovarillas de GaN fueron sintetizadas por primera ocasión en 1997 por Han, W., Fan, S., Li, Q. y Hu, Y. (Figura 7). Al hacer

reaccionar  $\text{GaO}_2$  con  $\text{NH}_3$  lograron crecer varillas con diámetros entre los 4 y los 50 nm, dentro de nanotubos de carbono.

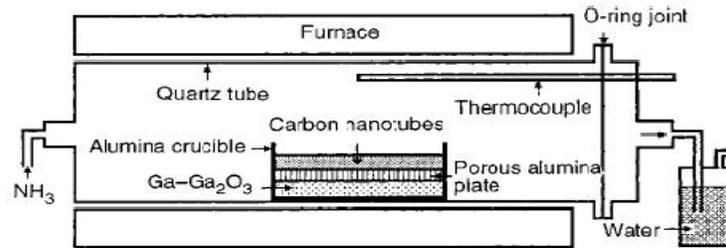


Figura 7. Arreglo experimental para la preparación de nanovarillas de GaN (Han *et al*,1997).

Poco después, en 1999, Zhu, J. y Fan, S. mostraron que las varillas de GaN son estructuras individuales tipo hexagonal wurtzita.

En trabajos más recientes en el 2011, Carbajal *et al* reportaron el uso de nanopartículas de oro como catalizadores en el crecimiento de nanovarillas semiconductoras, concluyendo que el tamaño de las nanopartículas de oro es el factor limitante en el diámetro de las nanovarillas.

Carbajal *et al* (2011), encontraron que los factores que determinan el crecimiento de nanovarillas de GaN son:

- a) Temperatura del sustrato de 800 °C
- b) Flujo de  $\text{NH}_3$  de 250 sccm.
- c) Temperatura aplicada al  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de 350 °C

La síntesis del InN fue reportada por primera vez en 1938 por Juza, R. y Hahn, H. a partir del  $\text{InF}_6(\text{NH}_4)_3$  y una de las aplicaciones más importantes que ha tenido ha sido su introducción en los dispositivos optoelectrónicos en combinación con el GaN.

En el 2003, Bhuiyan, A. G., Hashimoto, A. y Yamamoto, A., lograron crecer nanovarillas de InN con éxito utilizando el depósito de vapores químicos (CVD) utilizando el proceso VLS asistido con un catalizador metálico. Este parece ser un método rápido y eficiente que ha resultado en la disminución de las dislocaciones presentes en el material cuando se crece en forma de película.

Sin embargo, el crecimiento de InN de alta calidad cristalina se ha encontrado con diversas dificultades experimentales. Algunas de ellas son su baja temperatura de disociación y una brecha de miscibilidad conocida (Shalishet *al*, 2009).

Por su parte, el compuesto InGaN resulta de las aleaciones entre GaN e InN. Ambos poseen la estructura cristalina tipo Wurtzita y una estructura de bandas de energía de transición directa, lo cual es deseable para dispositivos emisores de luz. Este compuesto ha sido considerado como el material más importante para la fabricación de emisores de luz, los cuales son activos en el rango espectral visible y en parte del ultravioleta cercano (Yam, F. Y Hassan, Z., 2008).

Las propiedades ópticas, estructurales y eléctricas de las aleaciones de InGaN son afectadas significativamente por las condiciones de su crecimiento. Con leves modificaciones en los parámetros experimentales de crecimiento se pueden obtener grandes variaciones en la calidad de las películas de InGaN, por lo que es importante poder controlar con cuidado cada uno de estos parámetros (Yoshimoto, N., Matsuoka, T., Sasaki, T. y Katsui, A., 1991)

La investigación de los diferentes parámetros de crecimiento al momento de incorporar indio es esencial para el crecimiento de InGaN de alta calidad. Yoshimoto *et al*, (1991) encontraron que el aumento en la temperatura tiene un importante efecto en la calidad cristalina del InGaN y que la temperatura óptima para su crecimiento cae entre los 760°C y 800°C.

Boutros, K. *et al* (1996) utilizaron el crecimiento de InGaN a presión atmosférica por el método de depósito de vapores químicos metal-orgánicos (AP-MOCVD), encontrando que si se reduce la temperatura de crecimiento, también se reducirá substancialmente la desorción del indio de la superficie. Sin embargo, concluyeron también que la descomposición del amoniaco resulta menos eficiente a bajas temperaturas lo cual lleva a una tasa de crecimiento más baja, esto puede ocasionar una reducción de la incorporación de indio en la película.

Se ha reportado que una alta incorporación de nitrógeno puede suprimir también la segregación de indio durante el crecimiento de InGaN (Boutros, K. *et al*, 1996). La

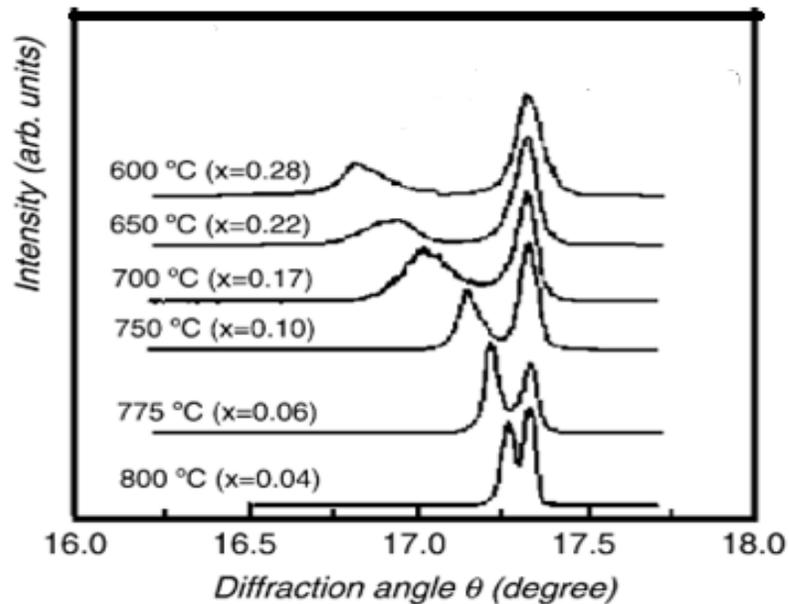
cantidad de indio en la superficie decrece al incrementar la cantidad de amoniaco, debido al incremento en la disponibilidad de sitios de enlaces de nitrógeno con el indio, como resultado del incremento en la cantidad de radicales de nitrógeno a partir del amoniaco.

En 1997 Keller *et al* encontraron que la incorporación de indio, en el compuesto InGaN, aumentará conforme se reduzca la temperatura de crecimiento de 850 °C a 500 °C, sin embargo para concentraciones excesivamente altas de indio inevitablemente se observara la formación de gotas de indio, separación de fases e inhomogeneidad en la composición en películas de InGaN. Esto llevara a un material de baja calidad atribuida a la baja movilidad en superficie de los átomos a baja temperatura.

El crecimiento a alta temperatura (800 °C) resulta en una mejor calidad cristalina del compuesto pero con una menor concentración de In en la aleación. Por otro lado se puede obtener una alta concentración de In a bajas temperaturas (500 °C) pero sacrificando con esto la calidad cristalina. En 1995, Nakamura, S., Senoh, M., Iwasa, N. y Nagahama, S. lograron crecer películas de InGaN con concentración de indio por encima del 33% a temperaturas entre los 720 °C y 850 °C.

Cuando Nakamura *et al* redujeron la temperatura de síntesis, la tasa de crecimiento de las películas de InGaN tuvo que ser disminuida de manera notable para poder obtener películas de alta calidad cristalina. La Figura 8 muestra los difractogramas obtenidos por rayos x de películas de InGaN crecidos a diferentes temperaturas. En ellos se observa la relación presente entre la concentración de In con la calidad cristalina obtenida.

El desajuste entre los parámetros de red del GaN y el InN es de alrededor del 10% (Nakamura, S.*et al*, 1995) por lo que el crecimiento de InGaN sobre GaN llevará a esfuerzos de compresión en las capas de InGaN.



**Figura 8. Patrones de difracción de películas de InGaN crecidas a diferentes temperaturas (Nakamura, S., Senoh, M., Iwasa, N. y Nagahama, S., 1995)**

Cuando el grosor de las capas de InGaN crecidas sobre GaN es muy delgado, el InGaN se encuentra sometido a esfuerzos en su estructura cristalina, pero cuando sobrepasa un límite crítico ocurre una relajación de los esfuerzos de compresión en la capa de InGaN mediante la introducción de dislocaciones (McCluskey, M., Van de Walle, C., Master, C., Romano, L. y Johnson, N., 1998).

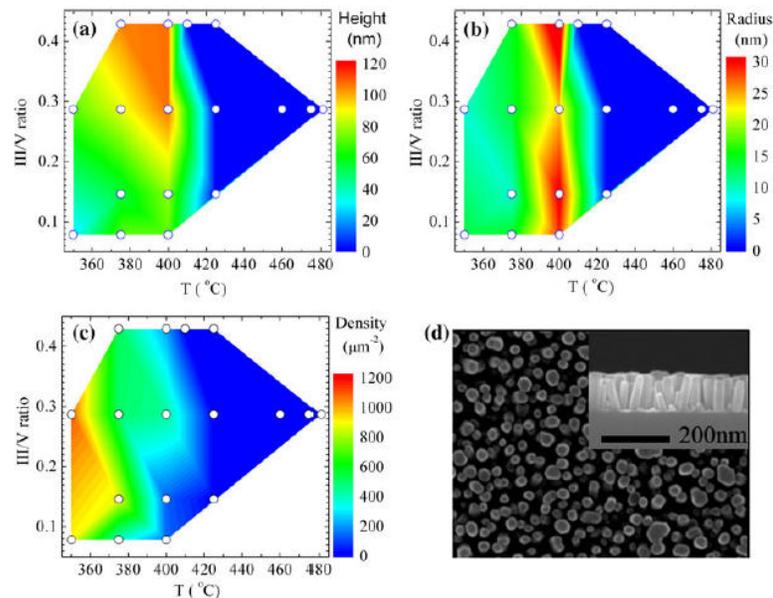
En el 2001, se reportó que una alta concentración de Indio en capas delgadas de InGaN lleva a la generación de dislocaciones en el material debido al aumento de los esfuerzos de compresión (Wang, D. et al., 2012).

Pero por su parte, en el 2009, Sakharov, A. *et al.* reportaron que la formación de películas delgadas se encuentra altamente afectada por la tensión elástica ocasionada por la alta concentración incorporada de indio.

En un trabajo más reciente en el 2013 Laskar M. *et al* reportaron el crecimiento de nanovarillas de InGaN por el método de epitaxia de haces moleculares. Buscaban proponer una solución para el problema que provocaban los desajustes entre los parámetros de red entre el GaN y el InN (-10.2 %).

Para evitar este problema se propuso el crecimiento de InGaN de manera unidimensional buscando con ello reducir los esfuerzos de compresión presentes en las películas delgadas. Laskar M. et al (2013) mencionan que para encontrar las condiciones óptimas de crecimiento de las nanovarillas de InGaN fue necesario entender los diagramas de fase tanto del GaN como del InN.

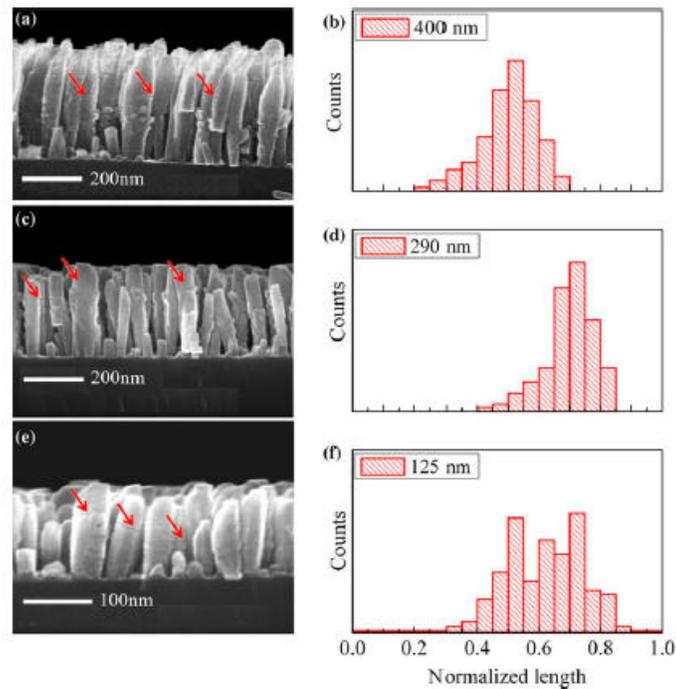
Laskar M. *et al* (2013) determinaron el diagrama de fase del InN preparando varias muestras de nanovarillas sobre sustratos de silicio (111) durante 30 minutos a diferentes condiciones de temperatura y tasas de III/V (Figura 9).



**Figura 9. Diagramas de fase de nanovarillas de InN con variaciones de (a) altura, (b) radio y (c) densidad como función de la temperatura y tasa entre III/V, (d) Micrografía de SEM de la vista superior y transversal de las nanovarillas de InN obtenidas. Laskar, M. *et al* (2013)**

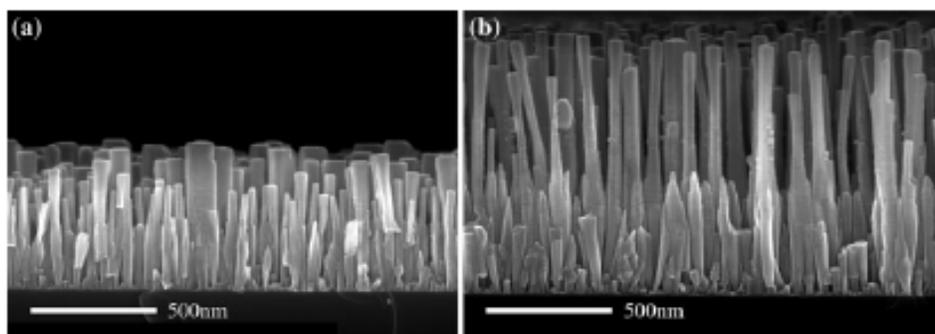
A partir de estos diagramas, se encontró que la temperatura de crecimiento tiene un papel fundamental en la formación de las varillas. A temperaturas superiores a los 420<sup>o</sup>C no se presentaba la formación de varillas debido a descomposición térmica del InN. De manera que las condiciones idóneas reportadas fueron de T=375<sup>o</sup>C y III/V= 0.28. La muestra sintetizada bajo estos parámetros se observa en la figura 9 d).

Para controlar la composición del compuesto InGaN se modificó la concentración a partir de InN hasta GaN. Sin embargo sus resultados mostraron fracturas en la morfología de las nanovarillas (flechas en Figura 10).



**Figura 10.** Imágenes de SEM de nanovarillas de InGaN con diferentes longitudes: (a) 400 nm, (c) 290 nm, (e) 125 nm. Del lado derecho se observa la distribución relativa de la posición de la fractura con respecto a la longitud total (Laskar, M. *et al* , 2013).

Debido a esto, se propuso una solución para evitar estas fracturas. Invertir el signo del esfuerzo y pasar de la tensión (que lleva a las fracturas) a la compresión (la cual suprime las fracturas). Para esto, la composición se regulo partiendo del GaN hacia el InN, contrariamente a como se hizo en un principio (del InN al GaN) (Figura 11).



**Figura 11.** Imágenes de SEM de las nanovarillas de InGaN, partiendo de GaN hacia InN, con longitudes de (a) 500 nm y (b) 1 micrómetros (Laskar, M. *et al* , 2013).

Se observó que no había fracturas aparentes, sin embargo aún no queda claro si esto es debido solamente al cambio en el signo del esfuerzo. Los autores sugieren que se

deben realizar mayores investigaciones al respecto (utilizando la misma o diferentes técnicas) para poder establecer un modelo preciso de las causas de las fracturas observadas en el primer caso.

En la mayoría los trabajos presentados previamente, las estructuras siempre estuvieron sujetas a los esfuerzos de compresión/tensión debido a que se crecieron sobre una capa de GaN.

Una alternativa es explorar el crecimiento de nanovarillas de InGaN con alto contenido de In, crecidas sobre sustratos amorfos y/o mediante partículas metálicas promotoras de los sitios de nucleación.

Esto contribuiría, por un lado, a que la ausencia de cristalinidad del sustrato no transmitirá esfuerzos a la nanoestructura del InGaN, y por otro lado, a que las partículas metálicas (en su estado semilíquido) relajaran los esfuerzos de la red cristalina durante el crecimiento de InGaN

Bajo estas condiciones sería factible en principio sintetizar nanovarillas de InGaN.

## Capítulo 3

---

### Hipótesis y objetivos del trabajo

#### 3.1 Hipótesis

El crecimiento nanoestructurado y unidimensional, permite crecer cristales de InGaN con alto contenido de In en su estructura.

#### 3.2 Objetivo general

Crear nanovarillas semiconductoras de  $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$  por el método de CVD con una concentración alta de In.

##### 3.2.1 Objetivos particulares:

- Lograr el crecimiento de nanovarillas de InN utilizando nanopartículas de oro sobre un sustrato de cuarzo.
- Verificar la morfología de las muestras obtenidas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Introducir pequeñas concentraciones de Ga a las nanovarillas de InN durante su síntesis.
- Verificar la incorporación de Ga a la red de InN mediante las siguientes técnicas de caracterización: difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), análisis por dispersión de energía (EDS) y catodoluminiscencia.
- Al verificar que el Ga se ha integrado a las nanovarillas de InN, comenzar a aumentar su concentración hasta lograr una concentración superior al 20%.
- Caracterizar las nanovarillas resultantes para conocer longitud, diámetro, morfología, propiedades cristalográficas, así como sus propiedades ópticas.

## Capítulo 4

---

### Desarrollo experimental y técnicas de crecimiento/caracterización

#### 4.1 Metodología experimental

A continuación se describirá el método utilizado para el crecimiento de las nanovarillas.

Debido a los inconvenientes experimentales que se pueden presentar por los desajustes de red presentes entre el InN y el GaN (alrededor del -10.2%), la forma en que se procedió fue crecer InN de forma unidimensional sobre sustratos de cuarzo y a este mismo irle incorporando pequeñas cantidades de Ga para estudiar su comportamiento.

##### 4.1.1 Materiales y equipo

A continuación se enlistan los materiales y equipo empleado que fueron utilizados.

##### **Materiales:**

- Galio metálico
- Indio metálico
- Alambre de oro
- Sustratos de cuarzo
- Gas amoníaco

##### **Equipo necesario:**

- SEM JSM-5300.
- Sonda para EDS ThermoNoran 4473-B
- Evaporadora de alto vacío Jeol JEE400
- JEOL JIB-4500 (SEM+FIB)
- TEM Jeol 2010 con filamento de LaB6.
- XRD PanalyticalX'pert Pro MRD.

- Horno Tubular horizontal.
- Tubo Cuarzo de 2 pulgadas de diámetro.

#### **4.1.2 Metodología**

##### **Etapas de la metodología experimental**

El trabajo experimental se dividió en las siguientes 5 etapas:

1. Limpieza de los sustratos de cuarzo.
2. Evaporación de película de oro sobre la superficie de cuarzo.
3. Formación de las partículas de oro sobre el sustrato.
4. Proceso CVD para la formación de nanovarillas de InGaN.
5. Caracterización de las muestras obtenidas.

##### **4.1.2.1 Limpieza de los sustratos**

La limpieza de los sustratos de cuarzo se llevo a cabo de la siguiente manera:

- a) Se cortaron sustratos de cuarzo de 1 cm<sup>2</sup>.
- b) Se sumergieron los sustratos en una solución con alcohol isopropílico durante cinco minutos.
- c) Se sacan los sustratos de esa solución y se sumergen en acetona, sometiéndolos a agitación ultrasónica por 10 minutos.
- d) Por último, los substratos se secan utilizando una pistola de aire comprimido.

##### **4.1.2.2 Depósito de película de oro sobre superficie de cuarzo**

Para el crecimiento de nanopartículas de oro sobre los substratos de cuarzo se les depositó una película de oro con la ayuda de una evaporadora térmica (Jeol-JEE400).

La evaporación de metal con la evaporadora térmica consiste en calentar un filamento de tungsteno (W) al hacer circular una corriente eléctrica en el para evaporar alambre de oro que se colocó sobre el alambre de tungsteno.

Al calentar el filamento de Tungsteno, este a su vez calienta el alambre de oro provocando su sublimación, es decir, que el oro en estado sólido se convierte en

estado gaseoso. Una vez transformado el oro en estado gaseoso este se deposita en una superficie más fría (cuarzo) hasta formar una película sobre la superficie del sustrato. El grosor de la película formada es controlado con el tiempo que dure la evaporación.

#### **4.1.2.3 Formación de las partículas de oro sobre el sustrato**

Una vez depositada la película de oro sobre el sustrato, este es introducido en un horno tubular en donde se calienta a 950 ° y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos.

Cuando el sustrato se calienta a dicha temperatura la película de oro pasa de estado sólido a líquido. Debido a la baja miscibilidad entre el oro y el sustrato de cuarzo, el oro buscará la forma energética más estable en la cual sea posible reducir su área de contacto con el cuarzo. Es decir, el oro comenzará a coalescer para formar esferas o islas de oro las cuales, una vez enfriado el sustrato, mantendrán su forma.

#### **4.1.2.4 Proceso CVD para la formación de nanovarillas de InGaN**

Para el crecimiento de las varillas de InGaN se utilizó la técnica de depósito por vapores químicos (por sus siglas en inglés, CVD), la cual consiste en formar un material sólido estable sobre una superficie sólida utilizando precursores en fase gaseosa. Los parámetros experimentales se describen a continuación.

##### **4.1.2.4.1 Condiciones experimentales**

1. Se colocó dentro del horno tubular un sustrato de cuarzo con las partículas de oro previamente formadas (Zona 2, figura 12).
2. A una distancia aproximada de 0.5 cm se colocó un crisol de cuarzo con 1.0 gr de los metales a utilizar (indio y/o galio) (zona 1, figura 12).
3. El reactor CVD fue inyectado con un flujo de  $\text{NH}_3$  a una tasa de 120 ml/min.
4. Se comenzó a elevar la temperatura del reactor con una rampa de 30°C/min hasta la temperatura de reacción necesaria (750 °C u 800°C).

5. Una vez que se alcanzó la temperatura de reacción se mantuvo durante 30 minutos a la misma temperatura con flujo constante de amoníaco.
6. Al pasar los 30 minutos se retiró el flujo de  $\text{NH}_3$  y se apagó el horno para permitirle al sistema enfriarse.
7. Una vez frio el sistema se retiraron las muestras para su posterior análisis.

La Figura 12 ilustra el arreglo experimental utilizado:

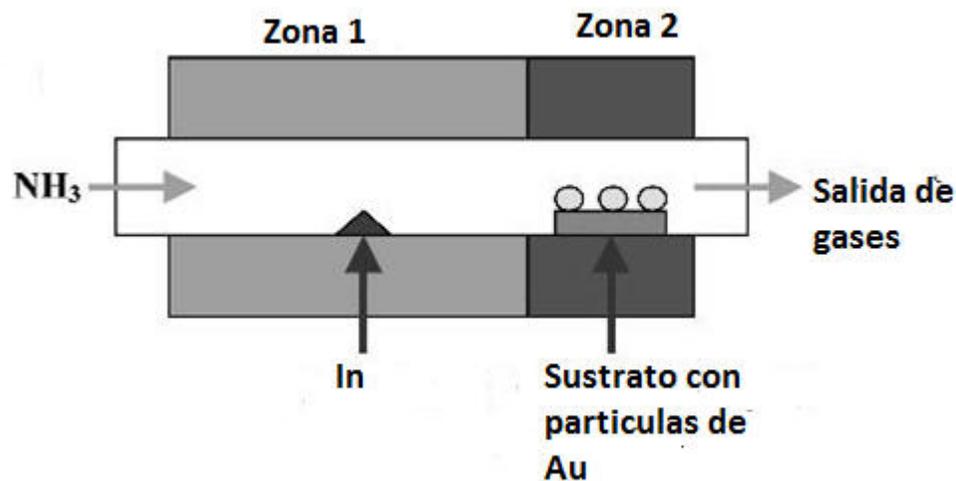


Figura 12. Arreglo experimental para el proceso CVD.

## 4.2 Técnicas de crecimiento

El crecimiento de los materiales de interés para este trabajo cae dentro de la categoría de crecimiento espontaneo, particularmente reproduce el modelo de crecimiento VLS. Para sintetizarlos se utilizó el método de depósito de vapores químicos (CVD). Ambos se describen a continuación.

### 4.2.1 Crecimiento vapor-liquido-solido (VLS) de nanovarillas semiconductoras (Choi, H., 2012)

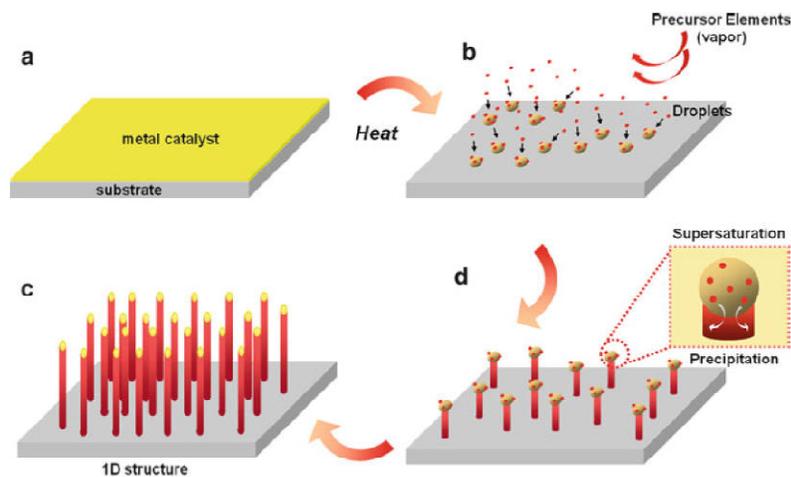
El mecanismo VLS es un proceso de crecimiento de cristales unidimensionales el cual es asistido por partículas metálicas. En este mecanismo, las partículas metálicas

forman una aleación líquida al absorber vapor de diversos componentes a altas temperaturas.

Al encontrarse en condiciones de alta temperatura o fluctuaciones en la presión de vapor, la aleación formada se vuelve supersaturada, es decir, se convierte en una solución en la cual la concentración de los componentes es más alta que la concentración de equilibrio.

Esto lleva a la precipitación del material hacia la interface líquida-sólida para poder alcanzar la mínima energía libre del sistema. Es en este momento que el crecimiento unidimensional comienza y este continuará mientras el sistema sea provisto de vapores de los componentes (Choi, H., 2012).

En la Figura 13 se presenta un esquema de cómo es que funciona el método VLS.



**Figura 13. Crecimiento de estructuras unidimensionales por el método VLS (Choi, H., 2012).**

Este mecanismo trabaja a altas temperaturas, en las cuales las partículas metálicas forman una aleación con los materiales precursores. Es por eso que este método es usualmente utilizado en conjunto con los procesos químicos que utilizan altas temperaturas, tales como la epitaxia de haces moleculares (MBE por sus siglas en inglés), ablación láser (LA por sus siglas en inglés), reducción carbono térmica (CR por sus siglas en inglés) y el depósito de vapores químicos (CVD por sus siglas en inglés).

#### 4.2.2 Depósito de vapores químicos CVD (Choy, K., 2003)

Podemos referirnos al CVD como el proceso por el cual se deposita material sólido sobre una superficie a alta temperatura, como resultado de una reacción química de especies gaseosas.

El depósito involucra dos tipos de reacciones químicas, las reacciones homogéneas que son las que solo tienen lugar en la fase gaseosa, debido a que los reactantes deben de estar en la misma fase y las reacciones heterogéneas, las cuales ocurren sobre o cerca de la superficie caliente, para dar lugar a la formación de una fase sólida. (Chavez, K. 2011)

Para generar el material sólido estable, es necesario formar especies reactantes gaseosas activas, las cuales son transportadas al sustrato dentro de una cámara de reacción. Una vez dentro, los gases reactivos sufren reacciones en la fase gaseosa, dando lugar a la formación de especies intermedias.

Estas especies intermedias reaccionan con los reactantes presentes para la formación de compuestos inestables, que ayudan a transportar a los elementos químicos necesarios a la superficie caliente, dando lugar a la adsorción de los reactivos gaseosos y a las reacciones heterogéneas las cuales se producen en la interfase gas-sólido (superficie caliente) formando el producto sólido estable (Choy, K., 2003).

El proceso de formación del material sólido estable en nuestros experimentos (varillas de InN o InGaN) consistió en las siguientes etapas:

- a) **Formación de especies gaseosas activas.** Al elevar la temperatura del horno por encima de los 650°C se consigue formar vapor de nitrógeno, el cual será transportado posteriormente a la superficie de cuarzo con las partículas de oro.
- b) **Transporte de las especies gaseosas activas dentro de la cámara de reacción.** Esto se logrará al inyectar  $\text{NH}_3$  dentro del horno, el cual tiene dos funciones; una es como gas de arrastre para transportar el vapor de indio al sustrato y además como precursor de nitrógeno. Por encima de los 650°C el

$\text{NH}_3$  se irá descomponiendo gradualmente en  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}(\text{g})$  (García et al., 2008).

- c) **Formación de especies intermedias inestables.** Durante la reacción se pueden dar dos casos; que los átomos de indio transportados dentro del horno se difundan a través de las partículas de oro para reaccionar con el nitrógeno en el ambiente y de esta forma comenzar el crecimiento unidimensional, o que los átomos de indio actúen ellos mismos como promotores de los sitios de nucleación y las reacciones de nitruración ocurran sobre ellas solamente.

Es decir, se depositen átomos de indio sobre el sustrato y formen nitruro de indio unidimensional mientras se siga proveyendo al sistema de precursores. Esto va a depender de la presión de vapor generada por el indio.

- d) **Adsorción de los reactivos gaseosos y las reacciones heterogéneas que ocurren en la interface gas-sólido, dando lugar a la formación del InN/InGaN** (Choy, 2003). En cualquiera de los dos casos, el nitrógeno atómico que se formó de la descomposición de  $\text{NH}_3$  reaccionará en la superficie de las partículas metálicas (oro y/o indio-galio) cuando estas se encuentren saturadas de material, dando lugar a la nitruración y al crecimiento en una sola dimensión siguiendo el proceso vapor-líquido-sólido.

El diámetro de las nanovarillas podría ser controlado al variar el grado de la supersaturación de nitrógeno en las gotas de metal (indio y/o galio), modificando el flujo, o cambiando la temperatura del sustrato (Vaddiraju, S. et al, 2005).

## 4.3 Técnicas de caracterización

### 4.3.1 Microscopia electrónica (Flegler, S., Heckman, J. y Klomparens, K.,1995)

Las microscopías electrónica de barrido y de transmisión son las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características morfológicas de objetos sólidos a escalas micro y nanométricas

Su funcionamiento básico consiste en enviar un haz de electrones acelerados hacia la muestra a estudiar. Debido a las colisiones inelásticas con los electrones de la muestra puede suceder que se emita una respuesta de electrones (electrones secundarios), rayos X, electrones Auger, catodoluminiscencia, etc (Figura 14).

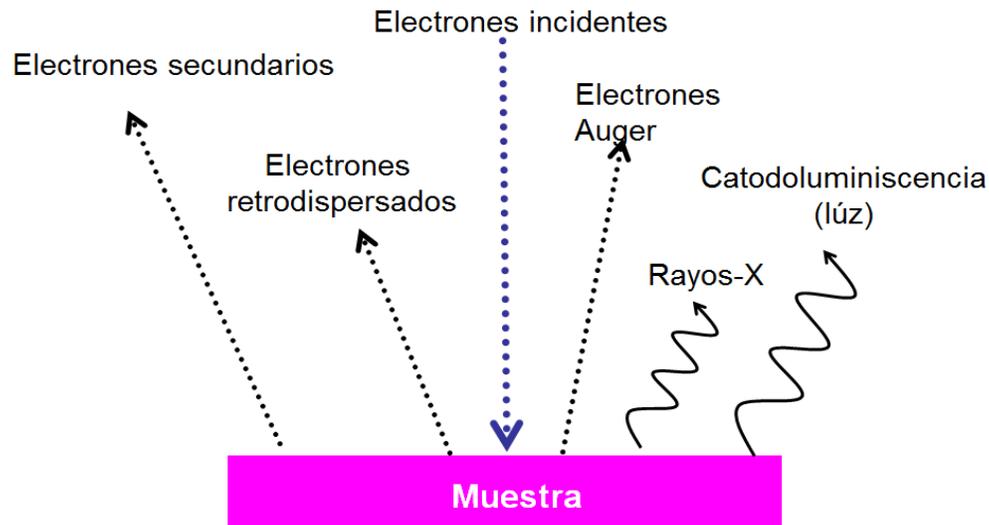


Figura 14. Diferentes respuestas de la muestra al interactuar con los electrones

#### 4.3.2 Funcionamiento del microscopio electrónico de barrido (SEM) (Flegler, S., Heckman, J. y Klomparens, K. ,1995)

El haz de electrones es producido en la parte superior del microscopio por medio del calentamiento de un filamento metálico. El haz viaja en dirección lineal a través de la columna del microscopio controlado por las lentes electromagnéticas las cuales lo enfocan y direccionan hacia la muestra que se encuentra abajo. En la Figura 15 se pueden observar los principales componentes del microscopio electrónico de barrido.

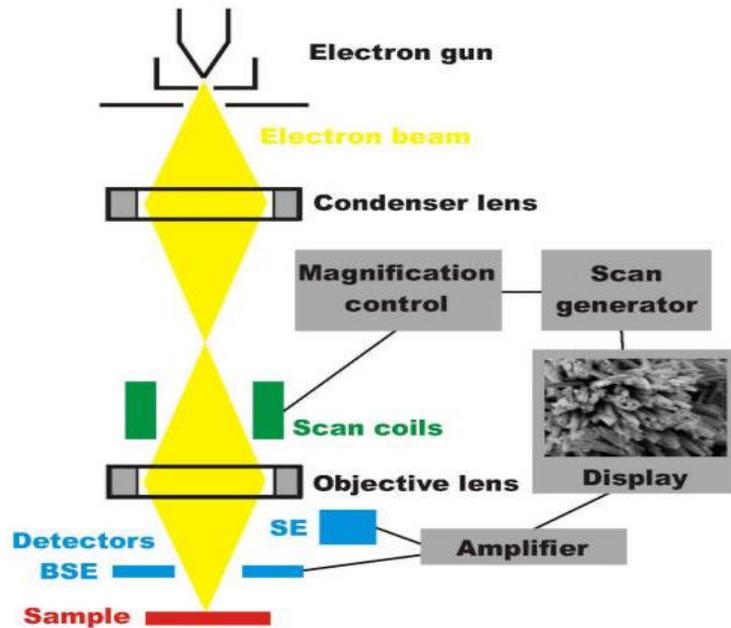


Figura 15. Elementos del microscopio electrónico de barrido(Microscopy.ethz.ch, (2014).  
*Scanning electron microscopy*. <http://www.microscopy.ethz.ch/sem.htm>).

#### 4.3.3 Espectroscopia de dispersión de energía por rayos X (EDS) (Zhou, W. y Wang, Z., 2007).

Esta técnica está basada en la interacción de un haz de electrones con la muestra a analizar. Como primer efecto, el haz irradiante promueve la excitación de los electrones en los niveles internos del átomo, dejando de esta manera huecos en dichos niveles, estos huecos serán llenados por electrones de niveles más energéticos y como consecuencia dicha diferencia de energía será liberado en forma de radiación con una longitud de onda típicamente en el rango de los rayos X.

Esta longitud de onda es característica del átomo que la emite y depende del número atómico ( $Z$ ) y de la absorción subsecuente de los rayos X. Generalmente se usan materiales de composición conocida como estándar para mejor la precisión del análisis.

El espectrómetro de rayos X suele estar acoplado a un equipo de microscopía electrónica. El detector Si (Li) colocado cerca de las especies irradiadas por los electrones durante la microscopia suele tener una ventana delgada de berilio, que lo protege de los electrones pero permite el paso a los rayos X. Debido a dicha ventana elementos ligeros con números atómicos entre 3 y 9 no pueden ser detectados, debido a que la ventana no permite el paso de los rayos X "suaves" que estos emiten.

#### **4.3.4 Microscopio electrónico de transmisión (TEM) (Fultz, B. y Howe, J.,2008).**

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) es un instrumento que aprovecha los fenómenos ondulatorios que se producen cuando un haz de electrones suficientemente acelerado colisiona con una muestra delgada convenientemente preparada.

Cuando los electrones colisionan con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, parte de ellos son dispersados selectivamente, es decir, hay una diferencia entre los electrones que la atraviesan directamente y los que son totalmente desviados. Todos ellos son conducidos y modulados por unas lentes para formar una imagen final sobre una CCD que puede tener órdenes de amplificación muy altos.

El microscopio electrónico de transmisión produce imágenes amplificadas de una muestra muy delgada, desde 100 hasta 500 000 veces y con una resolución de aproximadamente 2 nm. Este tipo de amplificación nos permite observar imágenes con mucho mayor detalle que el microscopio de barrido.

El microscopio está compuesto por un cañón de electrones, seguido por dos lentes condensadores las cuales proveen iluminación uniforme en el espécimen sobre el área de interés. Gracias a los electrones que atraviesan la muestra se forma una primer imagen a través de las lentes objetivas. La imagen se proyecta sobre una pantalla fluorescente a través de dos o más lentes de proyección o puede grabarse sobre una placa fotográfica debajo de la pantalla (Figura 16).

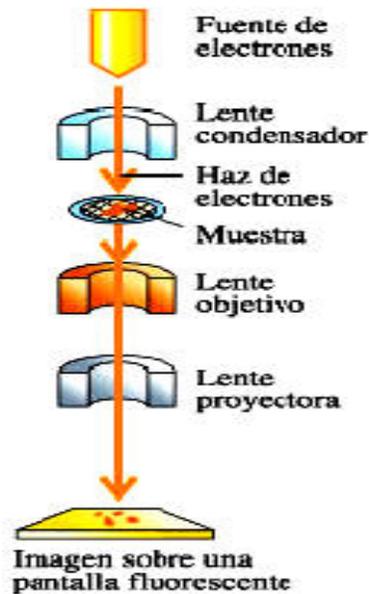


Figura 16 .Elementos del microscopio electrónico de transmisión. Tf.uni-kiel.de, (2014).6.3.1

*Basics of TEM and the Contrast of Dislocations.*[http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def\\_en/kap\\_6/backbone/r6\\_3\\_1.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_6/backbone/r6_3_1.html)

## 4.4 Difracción de rayos X (Krawitz, A., 2001)

La cristalografía de rayos X es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino.

Los rayos X inciden con la materia e interactúan con los átomos, al ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que la distancia interplanar que existe entre ellos. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones donde ocurre interferencia constructiva, originando un patrón de difracción.

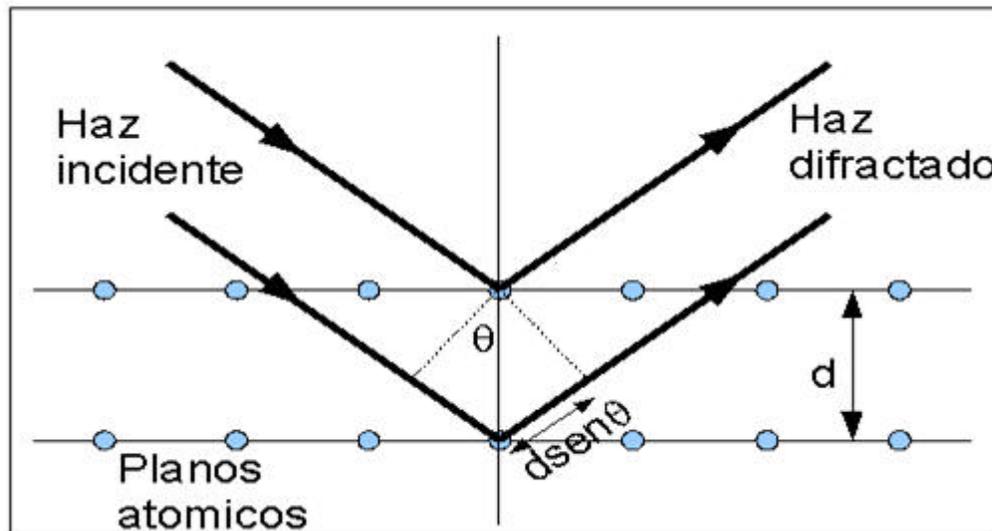
### 4.4.1 Ley de Bragg (Krawitz, A., 2001)

La difracción se debe esencialmente a la relación entre las fases de todas las ondas reflejadas por cada celda unidad del cristal. Los rayos que han atravesado distintos

puntos del cristal siguen caminos ópticos de diferente longitud y esta diferencia da lugar a un cambio en la amplitud de la onda resultante.

Cuando las ondas están completamente desfasadas se anulan entre sí, por el contrario, cuando las ondas están en fase, la amplitud de la onda final es la suma de las amplitudes para cada onda. Puesto que un cristal está compuesto de miles de celdas unidad, la interferencia constructiva entre todas ellas resulta en un haz lo suficientemente intenso para poder ser medido con un detector de rayos X.

La condición para que las ondas estén en fase es que la diferencia de sus caminos ópticos sea cero o un múltiplo entero  $n$  de la longitud de onda. En un cristal, la diferencia en el camino óptico entre átomos situados en posiciones equivalentes en distintas celdas unidad es  $2d\text{sen}\theta$  donde  $d$  es la distancia entre los planos imaginarios que unen los puntos equivalentes de la red cristalina. Esto se representa en la Figura 17.



**Figura 17. Representación del camino óptico que recorren las ondas al interactuar con los átomos del material (Krawitz, A., 2001).**

Es decir, para que se observe difracción de rayos X a un ángulo de dispersión  $2\theta$ , se debe cumplir la expresión conocida como Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (1)$$

#### 4.4.2 Sistema cristalino hexagonal ( Morkoc, H., 1999)

Los semiconductores de interés de este trabajo (tales como el GaN, InN y AlN), cristalizan en el sistema hexagonal. En este sistema existe una diferencia al momento de asociar los índices de Miller correspondientes.

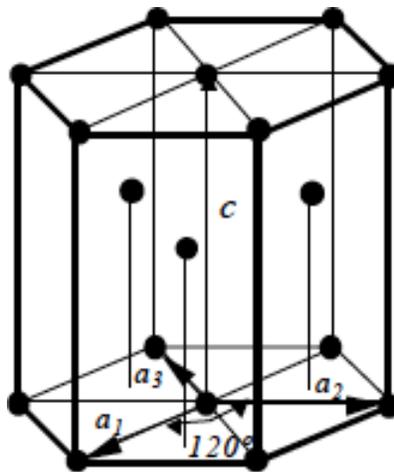
La celda hexagonal esta descrita por 3 ejes  $a_1$ ,  $a_2$  y  $c$ . Los vectores  $a_1$  y  $a_2$  se encuentran en el mismo plano y forman un ángulo de  $120^\circ$ , mientras que el eje  $c$  es perpendicular al eje basal como se muestra en la figura 18.

Como la celda primitiva de la celda hexagonal es una estructura de bases rómbicas, es necesario realizar una extensión de esta celda la cual se dibuja sobre un tercer eje  $a_3$ , el cual se encuentra también a  $120^\circ$  de  $a_1$  y  $a_2$ . Es por esto que los índices de Miller correspondientes a la estructura hexagonal son 4, estos son denotados por  $(h\ k\ i\ l)$ .

La relación entre ellos viene dada por

$$i = -(h+k) \quad (2)$$

Por lo que es fácil pasar de un sistema de 3 índices a un sistema de 4 índices. La ventaja de trabajar con los 4 índices de Miller en el sistema hexagonal (así como la razón principal de su uso) es que a planos similares les corresponderán índices similares (Figura 18).



**Figura 18. Representación de la estructura hexagonal desplazada. La extensión de la celda primitiva se da sobre el eje  $a_3$  y da origen a la estructura wurtzita (Krawitz, A., 2001).**

La estructura wurtzita tiene una celda unitaria hexagonal, dos parámetros de red y contiene 6 átomos por celda. Consiste de 2 paquetes cerrados hexagonales

interpenetrados cada uno con un tipo de átomos a lo largo del eje c separados una distancia de  $5/8$  del eje de la celda ( $5c/8$ ) y tiene secuencias de apilamiento ABABAB

## 4.5 Catodoluminiscencia (Ozawa, L.,1990).

### 4.5.1 Semiconductores.

En los metales, el enlazamiento en los átomos es tal que algunos electrones libres se deslocalizan después de la formación del enlace. Sin embargo en un aislante todos los electrones de valencia son usados para formar el enlace y la banda de valencia resultante se separa de la banda de conducción por una brecha energética (Yu P. y Cardona M. ,2005).

Los metales no poseen brecha energética, mientras que aquellos materiales con valor de brecha energética superior a los 4.5 eV son referidos como aislantes (Yu P. y Cardona M. ,2005). En los semiconductores el ancho de la brecha energética cae entre los 0 y 4.5 eV de manera que, los electrones pueden ser excitados ópticamente desde la banda de valencia a la banda de conducción a temperatura ambiente (Figura 19) (Tyagi M.,1991).

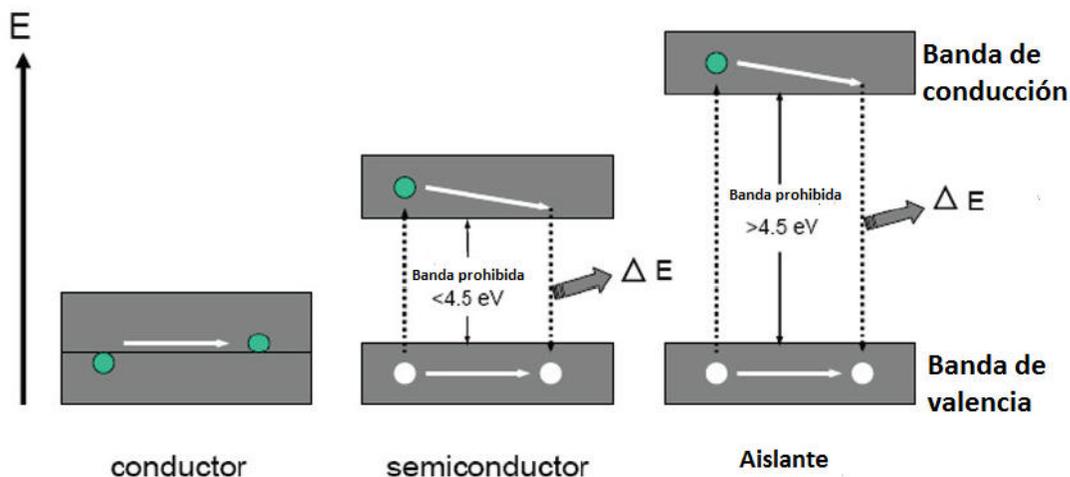


Figura 19. Teoría de bandas para conductores, semiconductores y aislantes (Tyagi M.,1991).

La luminiscencia es el fenómeno que consiste en una emisión de fotones, la cual resulta a partir de la transición de un cristal que se encuentra en estado electrónico excitado a un estado base de menor energía (Gucsik, A., 2009)

#### 4.5.2 Luminiscencia en los semiconductores (Ozawa, L., 1990).

En un semiconductor, los electrones se encuentran en dos bandas de energía, llamadas bandas de valencia y de conducción; de la interacción de partículas de carga entre estas dos bandas puede resultar la emisión o absorción de radiación electromagnética.

Cuando un semiconductor es iluminado, los electrones son absorbidos para crear un par electrón-hueco. Un par electrón-hueco se genera cuando un electrón pasa de un estado base a un estado de excitado, la interacción entre un fotón y un electrón permite la generación de tres procesos en un semiconductor, los cuales son la absorción, la emisión espontánea y, bajo ciertas condiciones, la emisión estimulada de un fotón como se muestra en la Figura 20.



Figura 20. Procesos de luminiscencia en un semiconductor a) absorción, b) emisión espontánea (Ozawa, L., 1990).

##### a) Absorción

Al hacer incidir luz sobre un semiconductor, si la energía incidente es mayor a la energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) del material, el fotón es absorbido y su energía es transferida a un electrón de la banda de valencia, excitándolo hacia la banda de conducción y generando un par electrón hueco, como se observa en la figura 20a. Si la energía del fotón es menor que la energía  $E_g$  del semiconductor, el fotón no es absorbido ya que el material es transparente para longitudes de onda más grandes que:

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} \quad (2)$$

**b) Emisión espontánea** Una vez ocurrida la absorción el estado excitado del átomo es inestable. Después de un corto tiempo y sin ningún estímulo externo, ocurre una transición espontánea de la banda de conducción a la banda de valencia, como se observa en la figura 20b. Estas transiciones pueden ser radiativas o no radiativas. Para semiconductores directos las transiciones radiativas son usualmente dominantes, emitiendo fotones con fases y direcciones estadísticamente distribuidas.

## Capítulo 5

---

### Resultados y discusiones

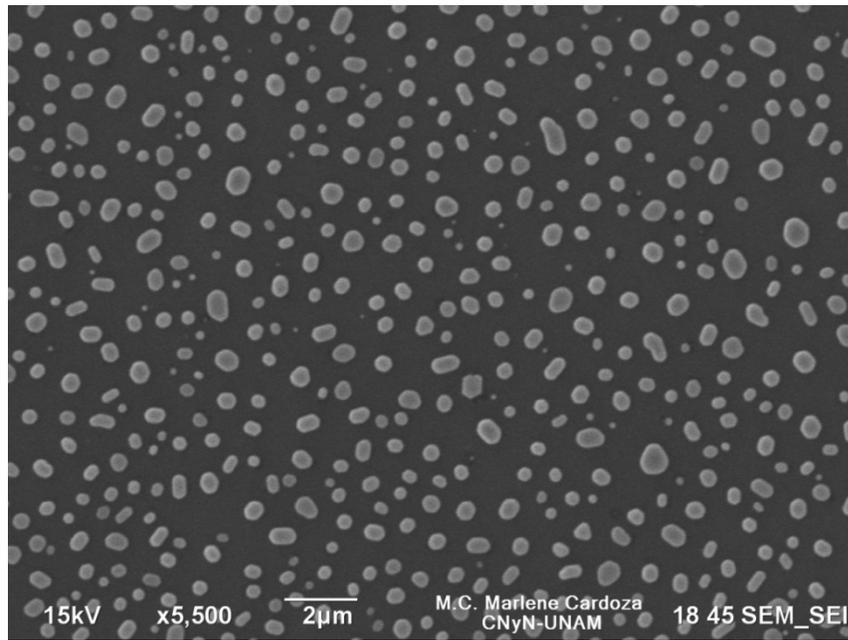
El objetivo del presente trabajo es lograr el crecimiento unidimensional de InGaN, donde la concentración de galio irá aumentando de forma gradual, bajo las mismas condiciones experimentales de crecimiento, hasta alcanzar el punto en donde la introducción de galio en la red provoque la pérdida de la morfología (nanovarillas).

Para conseguir esto, el proceso experimental consistió de diferentes etapas de las cuales se presentan los resultados en el siguiente orden:

- Tratamiento previo de los sustratos
- Crecimiento de nanovarillas de InN
- Incorporación de Ga en las varillas de InN
- Resultados del aumento de la concentración de Ga en las nanovarillas de InN

#### **5. 1 Tratamiento de los sustratos. Formación de nano partículas de oro sobre los sustratos de cuarzo.**

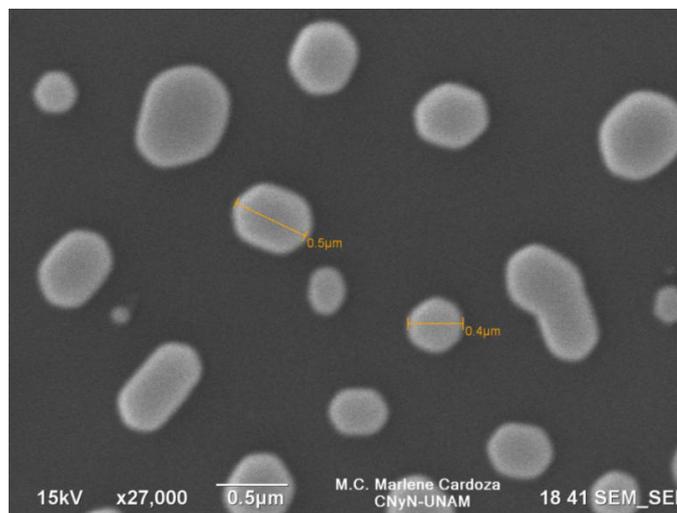
En las figuras 21 y 22 se muestran imágenes de las micrografías obtenidas por la técnica de SEM de la formación de las partículas de oro sobre los sustratos de cuarzo.



**Figura 21: Distribución de las partículas de oro formadas sobre el sustrato. Se aprecia que la distribución de tamaños es uniforme.**

Las nanopartículas presentan forma semi-esférica y muestran tamaño uniforme entre ellas (con poca variación de sus diámetros). Se tomaron varias imágenes en diferentes zonas y se observó que las nanopartículas aparecen por todo el sustrato.

Los tamaños de las partículas oscilaron entre 300 y 500 nm como se puede observar en la figura 22.



**Figura 22: Medición del diámetro de algunas partículas de oro.**

El análisis de SEM se llevó a cabo en todos los sustratos antes de depositar el material de interés (InN o InGaN), con el fin de asegurarse de que la distribución de tamaños fuera similar en cada muestra. Los resultados fueron consistentes, por lo que podemos concluir que es un método confiable para la formación de partículas de tamaño uniforme.

Se estima que el tamaño máximo que podrán tener las esferas es el grosor de la película original de oro, de manera que controlando el grosor de la película de oro se puede regular indirectamente el tamaño de partícula que se obtendrá.

Esto es importante cuando se toma en cuenta que el tamaño de partícula, al actuar como centro de nucleación, puede ser determinante para controlar el diámetro de las nanovarillas que se obtendrán.

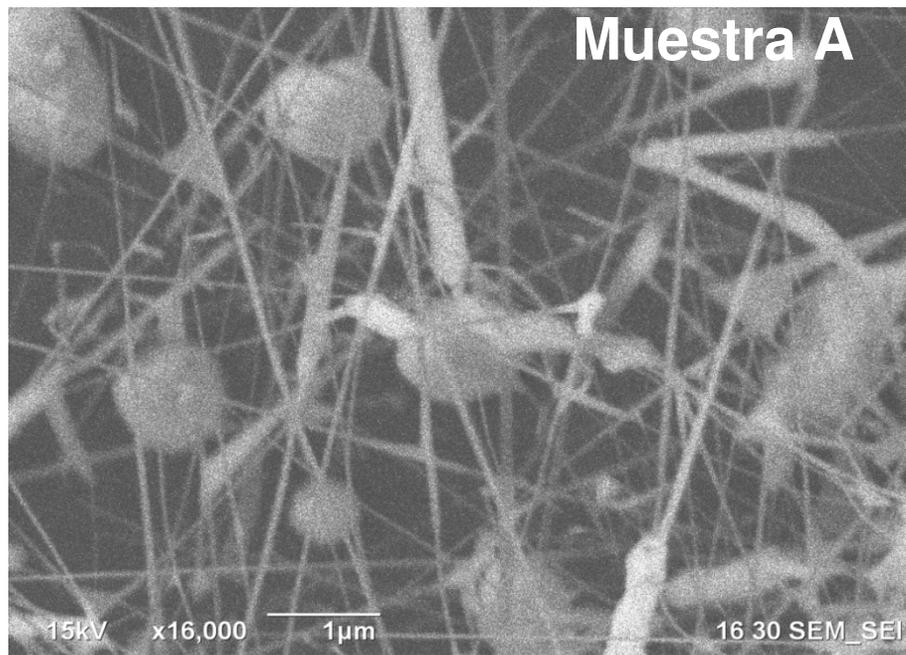
Al estar seguros de que el proceso utilizado resultó eficiente para la formación de partículas de oro, se procedió a realizar depósitos de nanovarillas de InN e InGaN.

## **5.2 Crecimiento de nanovarillas de InN**

El propósito de este trabajo es modificar la concentración de Ga en la red cristalina del InGaN de manera que, dado que su crecimiento es unidimensional, permita sintetizar InGaN con alto contenido de In.

Debido a esto, y para fines comparativos, primeramente se crecieron varillas de InN (Muestra A) sobre sustratos de cuarzo utilizando la técnica CVD.

En la Figura 23 se muestra una micrografía típica de SEM de la muestra A. Podemos observar varillas de diámetros menores a los 100 nm las cuales, se pudo constatar al observar imágenes de diferentes zonas del sustrato, se encuentran distribuidas uniformemente por toda la muestra.



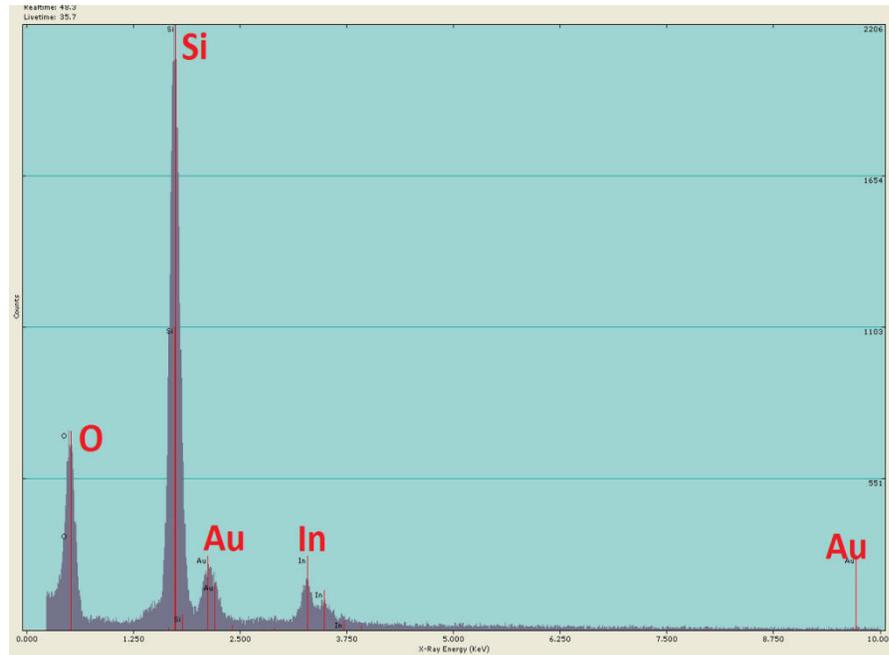
**Figura 23: Micrografía de la muestra A (InN) a 16 000x.**

Se pueden observar además, material de forma cuasi esférica, que se piensa puede corresponder a las partículas de oro.

Para verificar esto se realizó un análisis de EDS sobre una de las esferas (no mostrado en este trabajo) para observar su composición. En este análisis aparecieron señales correspondientes a oro así como a indio. Esto nos da un indicio de que se puede tratar de las partículas formadas previamente al depósito de InN.

Si consideramos que efectivamente se trata de las esferas de oro se observa también que, en comparación con su diámetro previo al proceso de CVD, las partículas de oro han aumentado considerablemente su tamaño. Presumiblemente debido al In que se incorporó en las partículas de Au durante la exposición a los gases precursores y que quedó atrapado al suspender el crecimiento de las nanovarillas.

Para verificar que las nanovarillas que observamos corresponden al compuesto de nitruro de indio, se realizaron los siguientes análisis: EDS, DRX y CL. En la figura 24 se muestra la gráfica de EDS correspondiente a una zona con población densa de varillas de la muestra A



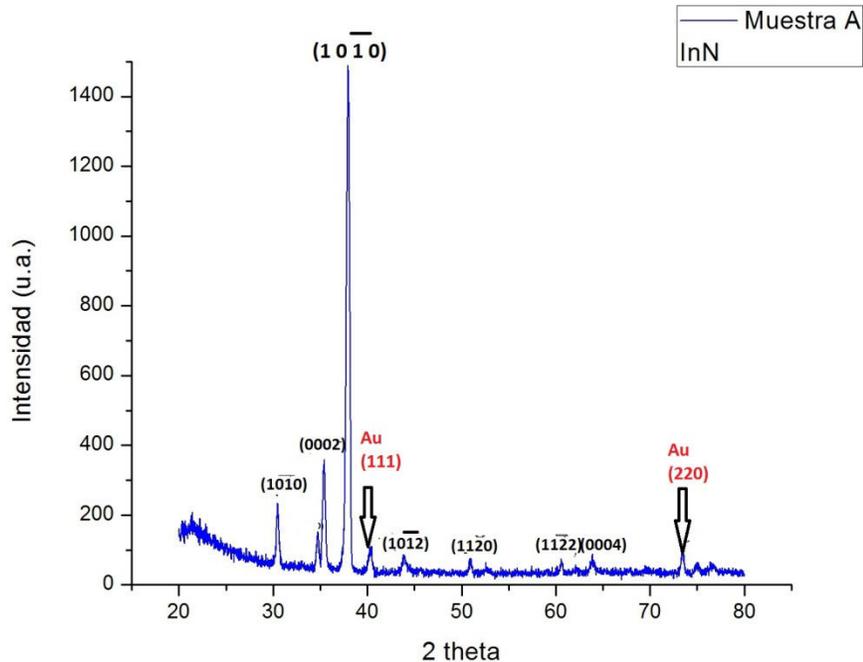
**Figura 24. Espectro de EDS para la muestra A (InN).**

El análisis de EDS nos ayuda para obtener una primera aproximación de la composición de la muestra. Como era de esperarse se observan señales de O y Si las cuales corresponden al sustrato. Pero también se detectan señales de Au e In que coinciden con los elementos agregados en la reacción. No parece haber contaminación en la muestra.

Como se explicó en la sección de EDS, debido a las características del equipo de SEM no es posible detectar una señal correspondiente al nitrógeno emitida por la muestra.

La técnica de EDS nos muestra resultados localizados. Es decir, la grafica obtenida corresponde solamente a la zona en donde incide el haz de electrones. Además de esto, por medio de esta técnica no es posible obtener datos como la estructura cristalina del material o el tipo de enlaces presentes en los compuestos de la muestra. Por este motivo, fue necesario complementar el análisis mediante otras técnicas, para verificar que efectivamente tenemos nitruro de indio sobre nuestro sustrato.

Una forma de asegurarlo es determinar la estructura cristalina del material, para lo cual se realizó análisis por difracción de rayos X (DRX).



**Figura 25. Patrón de difracción de rayos X de la muestra A**

En la Figura 25 se presenta el patrón de difracción de rayos X de la muestra A. Se observa, en primer lugar, que la muestra presenta picos angostos y localizados. Esto nos habla de que se trata de un material que presenta buena calidad cristalina.

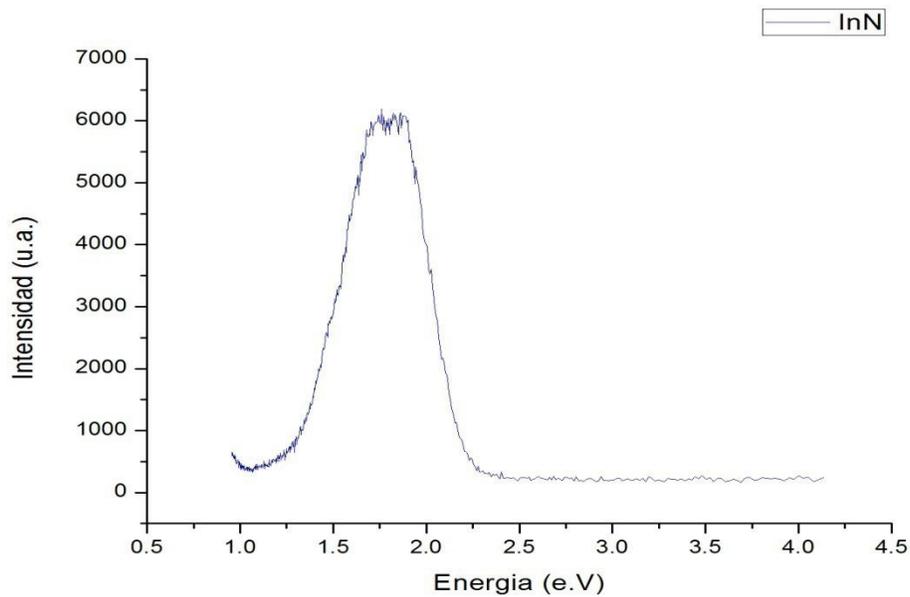
Por otro lado, la muestra presenta 7 picos bien localizados alrededor de los 31, 36, 38, 44, 52, 61 y 64°. El pico con mayor intensidad se ubica en los 38° y corresponde con el plano (1 0 -1 1), el cual coincide con el patrón de difracción del InN. Además de esto se localizaron dos picos correspondientes a la difracción del oro ubicados en los 40 y 74° correspondientes a los planos (1 1 1) y (2 2 0) respectivamente.

Al comparar el difractograma obtenido con los reportados en la base de datos ICDS, se corrobora que efectivamente coincide con la estructura tipo wurtzita (PDF 882362) típica del InN.

Otra forma de corroborar la formación del InN es mediante las mediciones de catodoluminiscencia. Sabemos que la energía del fotón que emita el material (InN) corresponderá al valor de su banda prohibida. Por lo que al conocer el valor preciso de la banda prohibida se podrá comparar con los valores reportados en la literatura para el InN.

En la Figura 26 se muestra el espectro de catodoluminiscencia de la muestra A, la cual presenta emisión con un máximo alrededor de los 1.75 eV correspondiente al ancho de la banda prohibida, esto coincide con lo reportado en la literatura (Yoshimoto, N., et al, 1991), para el valor de banda prohibida del InN.

La emisión fue tomada sobre un grupo de varillas para obtener una intensidad de emisión considerable. Las mediciones se realizaron a una amplificación de 30 000x y con un voltaje de aceleración de 15 V.



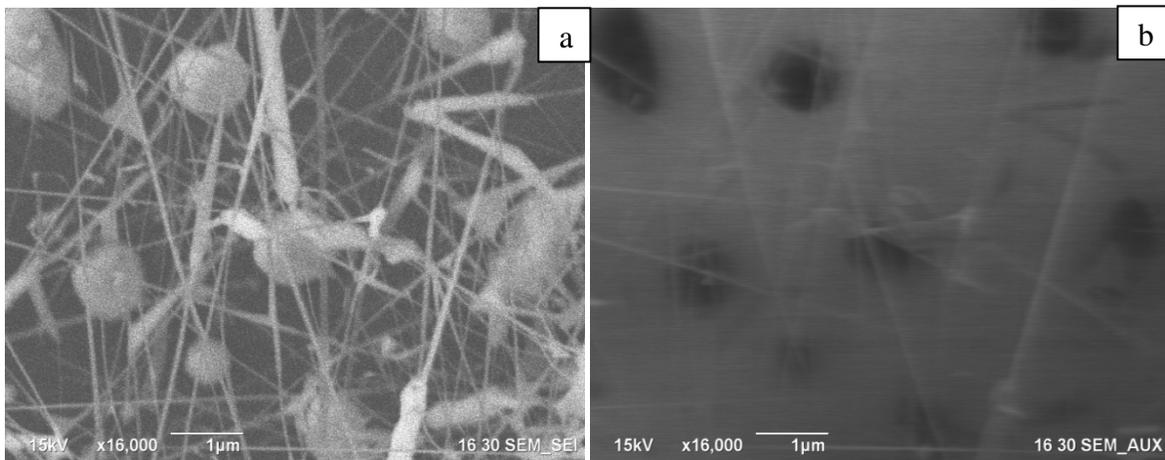
**Figura 26. Espectro de emisión de la muestra A. En el gráfico se observa que presenta un máximo de emisión alrededor de los 1.75 eV.**

El hecho de que el material presente luminiscencia nos da una evidencia indirecta de que el material que se obtuvo es cristalino. Como se sabe los materiales cristalinos presentan una estructura de bandas de energía bien definida. Por su parte, la estructura de bandas para un semiconductor presenta una banda prohibida.

En el caso de que, el semiconductor presente una transición de banda directa, la recombinación electrón-hueco dará lugar a una emisión de luz. En consecuencia, es posible considerar que una alta emisión de luz corresponderá con una buena calidad cristalina.

Tomando en cuenta lo anterior, los resultados de catodoluminiscencia nos ofrecen una evidencia indirecta de que el material crecido (InN) presenta buena calidad cristalina.

En la Figura 27 se presenta una comparación entre la micrografía por electrones secundarios y la imagen pancromática de catodoluminiscencia ambas de la muestra A, es posible observar que las zonas más brillantes (de mayor emisión) en la imagen de catodoluminiscencia corresponden con las nanovarillas observadas en la imagen por electrones secundarios, por lo que podemos decir que el material responsable de la luminiscencia, el InN, es el mismo de las nanovarillas. Las zonas oscuras corresponden a las partículas metálicas. Es evidente que la zona de las varillas presenta emisión en comparación con la zona de las partículas esféricas.



**Figura 27. a) Imagen por electrones secundario de la muestra A, b) Imagen de catodoluminiscencia de la muestra A.**

Hasta el momento se han realizado 3 análisis para asegurarse de que las varillas que se obtuvieron corresponden efectivamente al InN; primeramente el análisis de EDS nos dio una primera aproximación de la composición de las muestras obtenidas. Se detectaron señales de indio, oro, silicio y oxígeno (estos dos últimos debidos al sustrato).

Basados en el patrón de difracción de rayos X podemos asumir que, la muestra A, se trata de un material cristalino con estructura tipo wurtzita, típica del InN. Se pueden observar picos ubicados en 31, 36, 38, 44, 52, 61 y 64° (planos (10-10), (0002), (10-11), (10-12), (11-20), (11-22) y (0004) respectivamente) todos correspondientes a la estructura tipo Wurtzita.

Se observan además dos picos correspondientes a los planos (1 1 1) y (2 2 0) en las posiciones 40 y 74° correspondientes al oro.

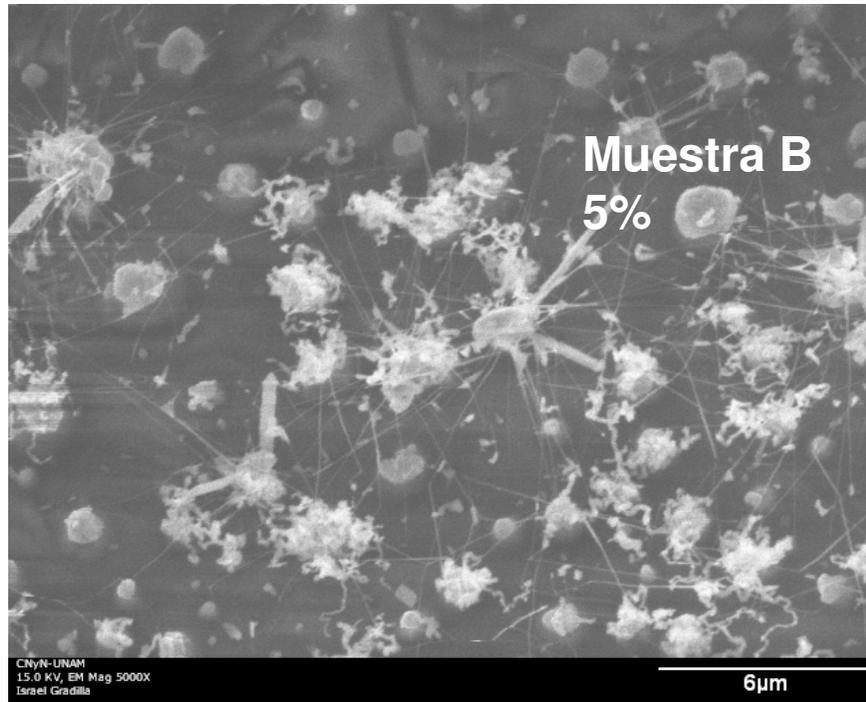
Finalmente pudimos corroborar por el análisis de catodoluminiscencia que las varillas (InN) presentan un valor de banda prohibida de 1.75 eV, lo cual coincide con el valor de banda prohibida reportado para el InN (Yoshimoto, N., et al, 1991).

Tomando en cuenta estos 3 análisis, se puede asegurar que el material que se ha crecido corresponde al nitruro de indio por lo que podemos proceder a estudiar el proceso de incorporación del galio a su estructura cristalina.

### **5.3 Incorporación de Ga en las varillas de InN**

Una vez que se obtuvieron las varillas de InN, se procedió a la incorporación de Ga para formar varillas de InGaN a diferentes concentraciones. Primeramente se repitieron las condiciones experimentales que dieron lugar a la formación de varillas de InN, agregando un 5% en peso de galio sobre la cantidad total de metal que se utilizó para llevar a cabo la reacción (1.0 g).

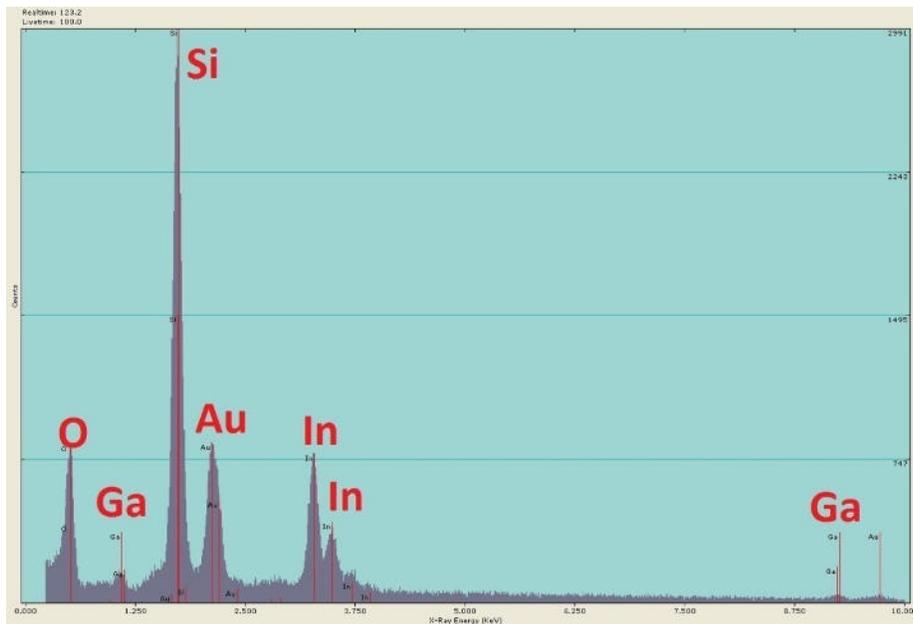
En la Figura 28 se observa la imagen de SEM de la muestra resultante de este proceso (Muestra B).



**Figura 28. Micrografía de SEM de la Muestra B .**

En la figura 28 se observó que hubo una disminución considerable en la cantidad de varillas formadas. Como esta reacción se llevo a cabo a la misma temperatura que la muestra en la que solo se creció InN, se piensa que a tal temperatura el Ga no alcanza a nitrurar pero logra difundirse en el interior de las partículas de oro. Puede ser que esta difusión del galio retrase la difusión del indio a través de la gota de oro lo cual conlleva a una baja formación de nanovarillas de InGaN.

Para verificar que existe difusión dentro de las partículas de oro, se realizó una medición por EDS de una de las esferas (figura 29).



**Figura 29. Espectro de EDS de una esfera de la muestra B**

En la figura 29 se observa que existe tanto la presencia de Ga como de In en las esferas, de manera que podemos decir que ocurrió la difusión de los metales en ellas. La razón por la que la cantidad de varillas disminuyó se puede deber entonces a otros factores.

El crecimiento de InGaN de alta calidad es difícil debido a la baja temperatura de disociación del InN (Matsuoka T., Tanaka H., Sasaki T. y Katsui A., 1988). La descomposición del amoníaco resulta más eficiente si se aumenta la temperatura debido a la alta barrera cinética para romper los enlaces nitrógeno-hidrógeno de la molécula de amoníaco (NH<sub>3</sub>).

El crecimiento de InGaN requiere temperaturas por debajo de los 850°C debido a la disociación del indio a temperaturas comunes de crecimiento del GaN, pero deben ser lo suficientemente altas para que exista la nitruración del Ga lo cual ocurre por encima de los 900°C (Shimizu, M., Hiramatsu, K. y Sawaki, N., 1994).

Por estas razones, se consideró emplear un aumento a la temperatura de reacción de **750 a 800°C** para permitir mayor incorporación de Ga sin que resultara en la disociación del In en el InGaN. **Todos los experimentos posteriores fueron**

**realizados a una temperatura de 800°C**; el resto de las condiciones experimentales permanecieron iguales.

#### 5.4 Incremento de la concentración de Ga en las varillas de InGaN

Una vez establecida la nueva temperatura de reacción, que se espera favorezca la cantidad de varillas, se procedió a incrementar la cantidad de galio en la mezcla de los metales que se someterán a la reacción.

Este aumento de la cantidad de galio se hizo directamente antes de realizar la reacción, al mezclar galio con indio en un crisol. De la concentración total de metal utilizado que se introdujo en el horno (1 gr.) un porcentaje correspondía a galio.

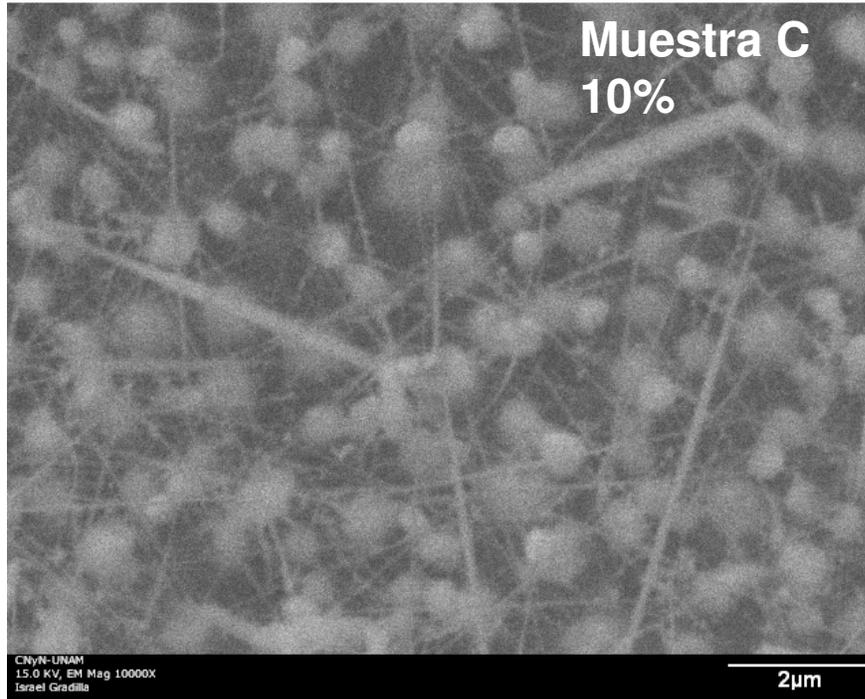
La concentración de galio en la mezcla de metales se fue aumentando de manera gradual en cada reacción subsecuente. Esto se repitió hasta encontrar el punto donde no era posible agregar más galio sin perder la estructura unidimensional.

En la tabla 2 se muestran las composiciones nominales de los precursores metálicos utilizados para cada muestra. La concentración se presenta en % peso calculado sobre la cantidad total de metales presentes durante la síntesis (1.0 g).

**Tabla 2. Composición en % Peso de los precursores metálicos utilizados.**

Nombre	Composición	Concentración In	Concentración Ga
A	InN	100%	0%
B	InGaN	95%	5%
C	InGaN	90%	10%
D	InGaN	85%	15%
E	InGaN	80%	20%
F	InGaN	75%	25%
G	InGaN	70%	30%
H	InGaN	60%	40%
I	InGaN	50%	50%
J	InGaN	40%	60%

En la Figura 30 se aprecia la imagen de SEM para la muestra C. Aun cuando se aumentó la cantidad de galio presente en la síntesis, se obtuvo una mayor cantidad de nanovarillas en comparación con la muestra B, lo que se atribuye al aumento en la temperatura de síntesis. Al parecer esta temperatura de síntesis resulto eficiente tanto para la descomposición de  $\text{NH}_3$  como para la nitruración de Ga e In.



**Figura 30: Micrografía de SEM de la Muestra C tomada a 10,000x.**

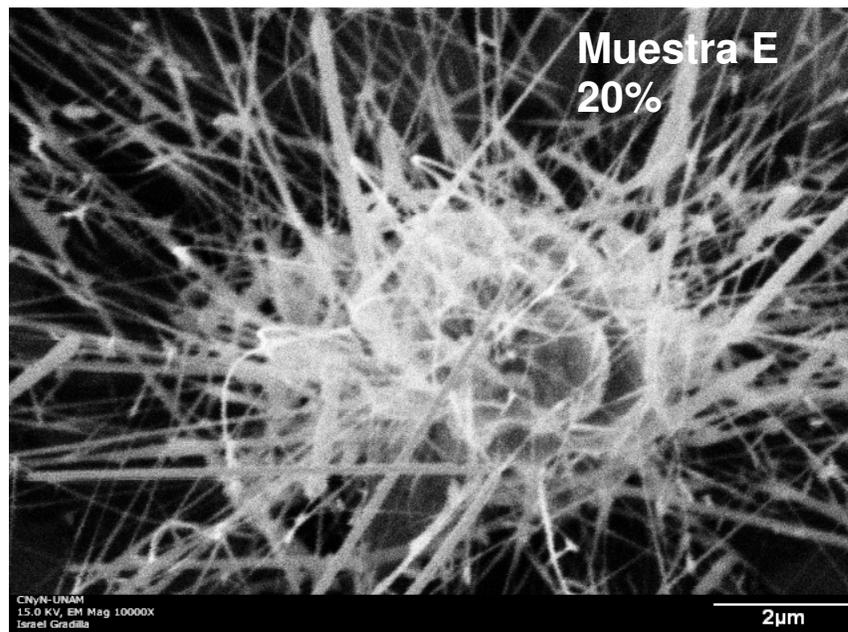
Se observa como algunas de las varillas parecen surgir de las partículas de oro, las cuales al parecer están actuando como sitios de nucleación de las varillas. Esto sugiere que, una vez que se da la nucleación, el crecimiento de las varillas continúa siguiendo el modelo de crecimiento vapor-sólido. En la imagen 30 las varillas parecen tener diámetros similares entre ellas.

En la Figura 31 se presenta la imagen de SEM de la muestra D. Al igual que en las muestras anteriores es posible apreciar un crecimiento en el tamaño de las partículas de oro en comparación con las partículas iniciales presentes en el sustrato. Esto indica incorporación del material en ellas a partir de las cuales las varillas comienzan su crecimiento.



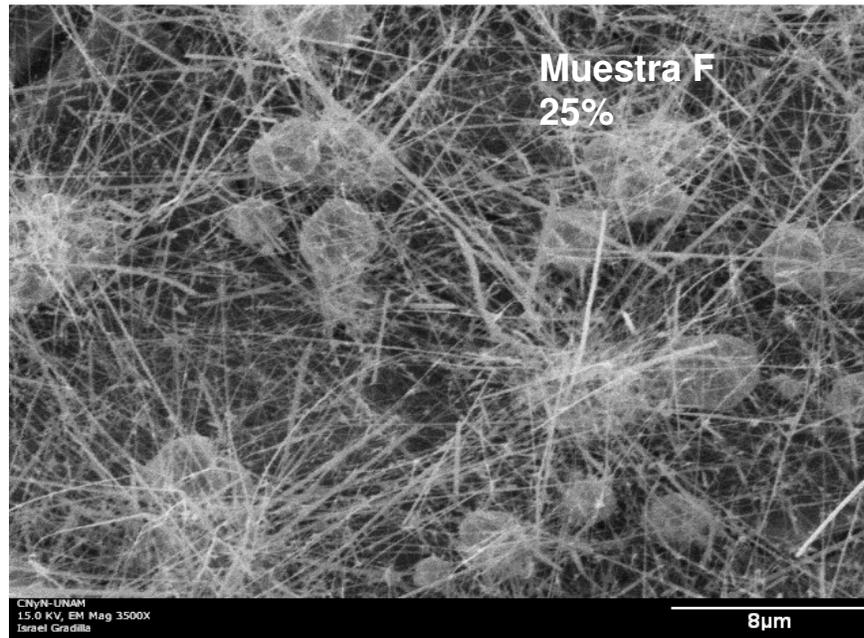
**Figura 31. Micrografía de SEM de la muestra D a 10,000x.**

La micrografía correspondiente a la muestra E se presenta en la Figura 32. En ella se puede observar un cúmulo, presumiblemente resultado de la aleación oro/indio/galio. Se pueden observar también varillas completas con una longitud de hasta 8 µm. Aunque no todas las varillas presentan el mismo diámetro, este sigue permaneciendo por debajo de los 100 nm.



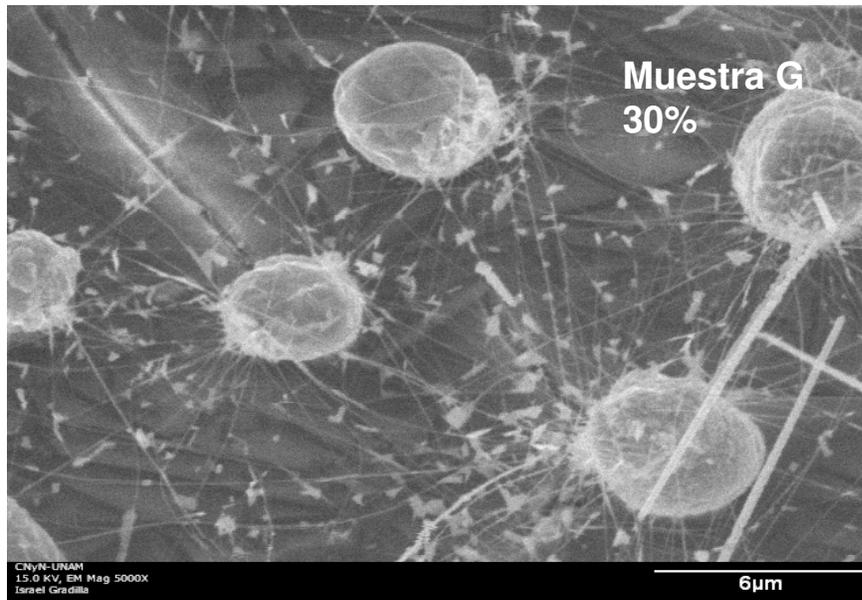
**Figura 32. Micrografía de SEM de la muestra E a 10,000x.**

En la Figura 33 se observa una densa población de varillas por todas las áreas analizadas, se midió la longitud de algunas nanovarillas, las cuales alcanzaron hasta los 12  $\mu\text{m}$  de largo y diámetros de aproximadamente 50 nm. De nuevo se observan a las partículas de oro con diámetros superiores a los que presentaban antes de llevarse a cabo la reacción.



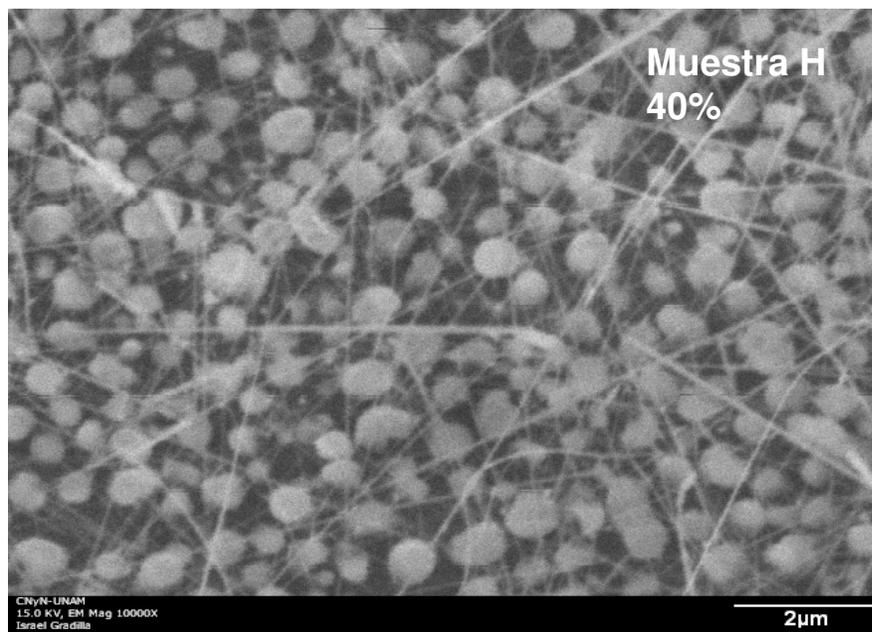
**Figura 33. Micrografía de SEM de la muestra F tomada a 3,500x.**

La figura 34 muestra la imagen de SEM para la muestra G. Se observa la formación de varillas delgadas tipo nano-hilos pero también es posible observar algunas varillas de mayor diámetro. Además nuevamente se dio el crecimiento del tamaño de las partículas de oro. Por otra parte, es posible observar pequeñas zonas aisladas en donde, el InGaN crece sobre el sustrato presentando una estructura tipo grano.



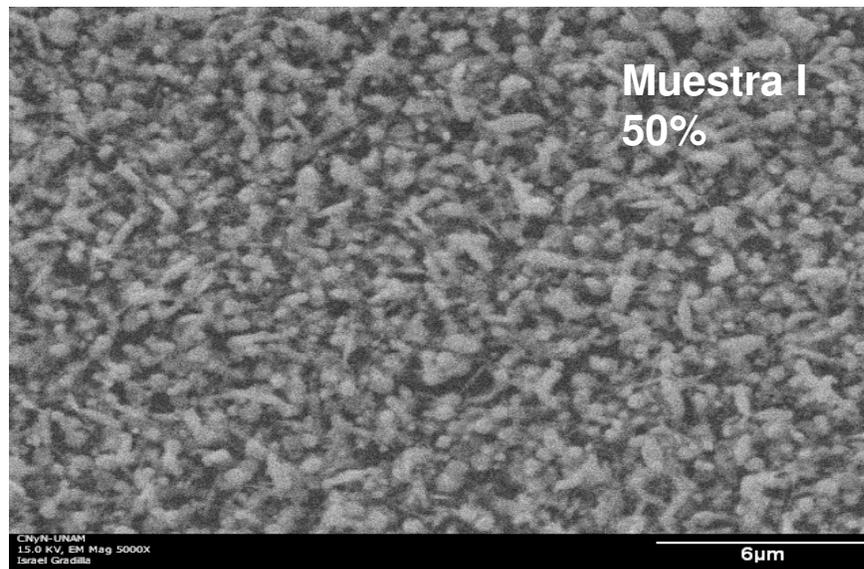
**Figura 34. Micrografía de SEM de la muestra G tomada a 5000x.**

En la Figura 35 se muestra la imagen de SEM de la muestra H. Las varillas observadas en la imagen parecen tener el mismo diámetro entre ellas y sigue siendo menor a los 100 nm. Se observan más partículas de oro que en las imágenes anteriores y parecen tener diámetros similares entre ellas.



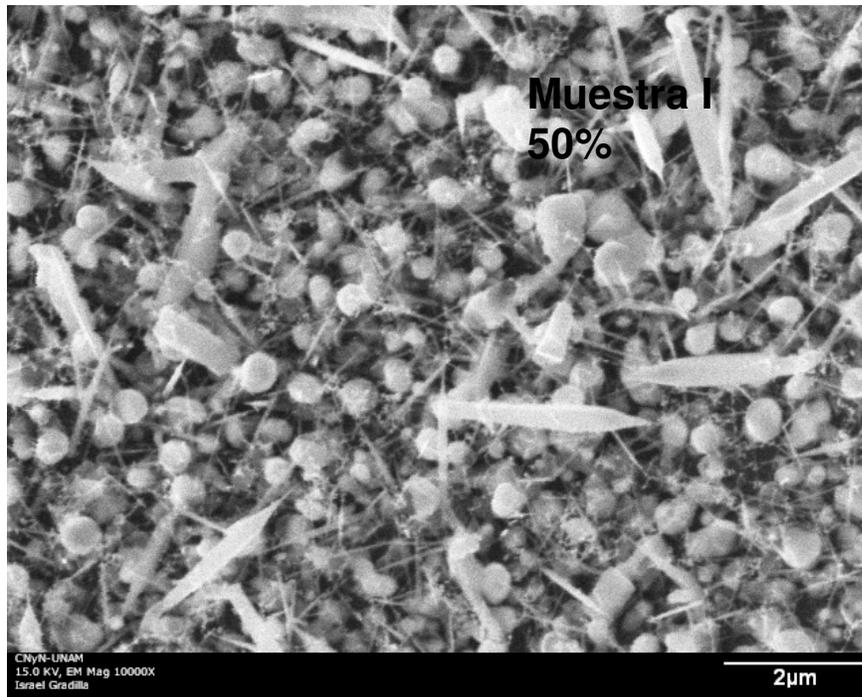
**Figura 35. Micrografía de SEM de la muestra H tomada a 10,000x.**

La imagen correspondiente a la muestra I se muestra en la Figura 36. En esta imagen se observa que la distribución y morfología del InGaN ha cambiado notablemente; el material se ha aglomerado y ha formado algunos crecimientos granulares, aunque aun se alcanzan a apreciar formaciones alargadas.



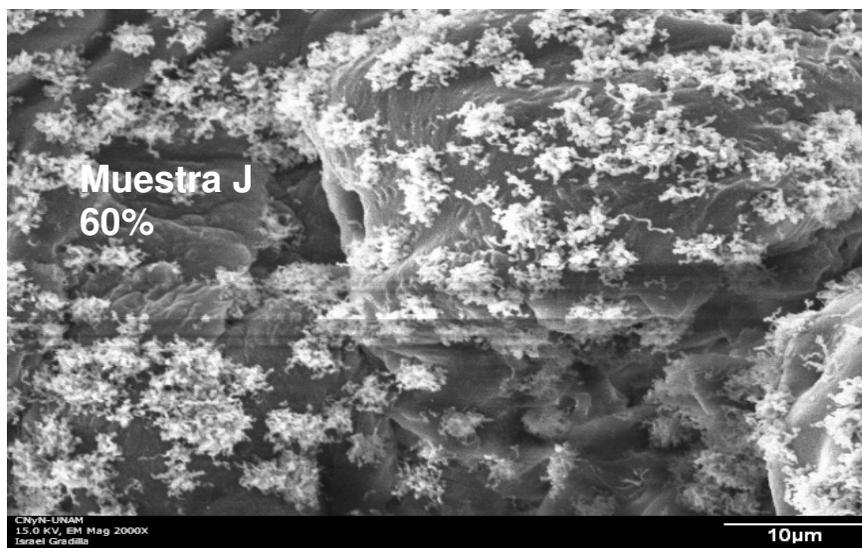
**Figura 36. Micrografía de SEM de la muestra I 5000x.**

En la Figura 37 se muestra nuevamente una micrografía de la muestra I pero con una mayor amplificación (10 000x). Esto nos permite observar la formación de varillas menores a los 100 nm pero también varillas de diámetros mayores. Se pueden apreciar también formaciones tipo grano las cuales parecen emerger de las partículas esféricas. El material presenta mayor aglomeración que en las imágenes anteriores, pero el crecimiento unidimensional se mantiene.



**Figura 37. Micrografía de SEM de la muestra I (10000x).**

La Figura 38 corresponde a la imagen de SEM para la muestra J. Podemos notar que la morfología del InGaN ha cambiado y el material tiene un crecimiento inhomogéneo. Aparentemente no hay presencia de varillas.



**Figura 38. Micrografía de SEM de la muestra J a 2000x.**

Para verificar que no hubiera presencia de varillas, se tomó otra imagen a mayor amplificación. La figura 39 corresponde a la muestra J tomada a una amplificación de 10 000x.



**Figura 39. Imagen de la muestra J a 10 000x.**

Al observar la muestra J con mayor amplificación se observa que no hay presencia de varillas en la muestra. Las formaciones parecen ser en su mayoría granulares con caras definidas.

Aparentemente se alcanzó el límite superior en el cual, el material con alto contenido de Ga, ya no cristaliza en forma de varillas a la temperatura utilizada y esto lleva a la formación de cúmulos irregulares. Esto puede ser un indicador de que para que el material siga creciendo de forma unidimensional será necesario elevar la temperatura.

En la muestra I al 50% aun se podían apreciar varillas, aunque más grande, por lo que marcaremos como límite superior las concentraciones indio-galio de 50%-50% en el precursor metálico.

## 5.5 Exploración de la incorporación de galio en las varillas de InGaN

Para corroborar que efectivamente ha habido una introducción de átomos de galio en la red cristalina, se realizó un análisis de difracción de rayos X.

### 5.5.1 Análisis de la estructura cristalina

Al comenzar a introducir galio en la red cristalina del InN, la diferencia entre sus radios atómicos implicará diferencias entre las distancias interplanares resultantes. Si se introducen átomos de indio en la red cristalina de GaN habrá un incremento en las distancias interplanares, debido a que los átomos de indio son mas grandes que los de galio.

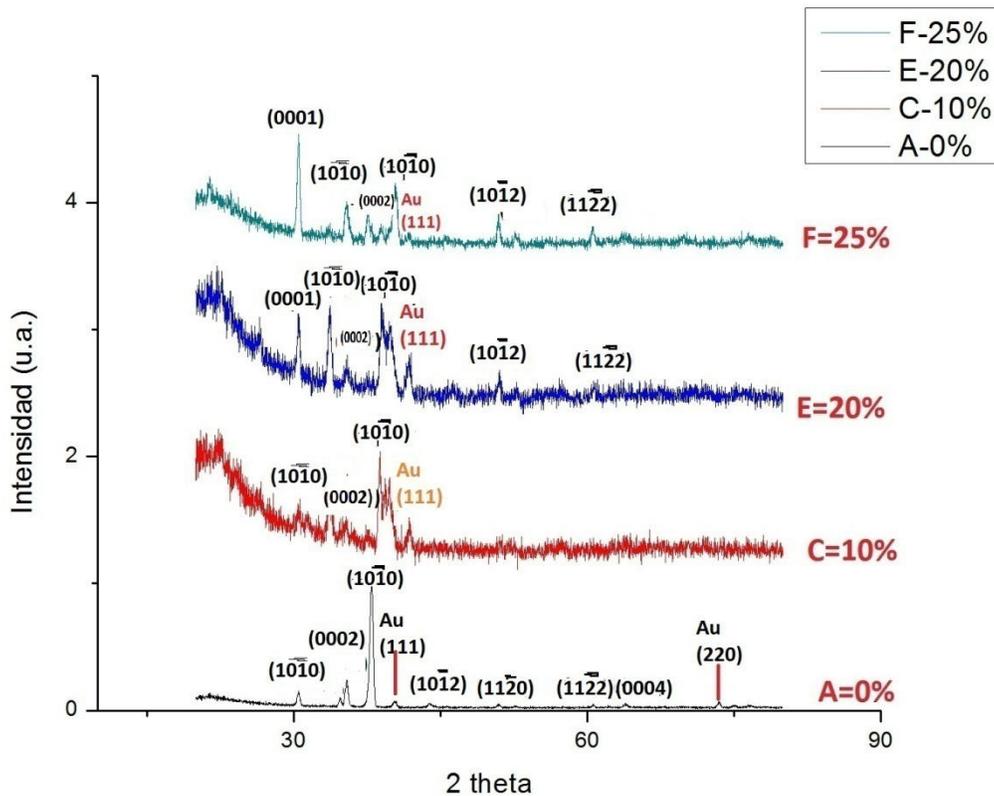
Si por el contrario, se introducen átomos de galio en la red cristalina del InN habrá una disminución en las distancias interplanares. Para entender el efecto que esto tendrá en nuestros difractogramas de rayos X resultantes debemos tomar en cuenta la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4)$$

De acuerdo a la ley de Bragg, a distancias interplanaresmas pequeñas les corresponderán ángulos de difracción mas grandes, por lo que en nuestro difractogramas esto se verá reflejado como un corrimiento de los picos hacia la derecha sobre el plano. Es decir, la difracción se dará en ángulos mayores lo cual implicará distancias interplanares más pequeñas. Debido a que tanto el InN como en GaN presentan el mismo arreglo cristalino, la diferencia radicara solamente en este desplazamiento de sus picos hacia la derecha.

Para observar este desplazamiento de los picos, tomaremos como punto de referencia el patrón de difracción que se obtuvo de la muestra que contiene solamente nitruro de indio (figura 25).

En la figura 40 se muestran los difractogramas de 4 de las muestras obtenidas con las especificaciones antes mencionadas.



**Figura 40. Difractogramas de muestras a diferentes concentraciones de Ga. (--) muestra A, (--) muestra C, (--) muestra E, (--) muestra F.**

En la Figura 40 se observan los difractogramas para las muestras A (0%), C (10%), E (20%) y (25%) F. Las concentraciones señaladas se refieren al porcentaje de precursor metálico que se utilizó en la reacción.

Al observar con detalle la gráfica se puede ver que existe un desplazamiento de los picos de difracción hacia derecha. Esto puede ser causado por una reducción en las distancias interplanares lo cual, como ya se mencionó, puede ocurrir al introducir átomos de radios atómicos menores en el arreglo cristalino del InN.

El desplazamiento se puede observar en el pico correspondiente al plano (10-11). En la muestra A el pico (10-11) se encuentra en la posición 37.12°, mientras que en la muestra F este pico se ha desplazado hacia la posición 38.85°.

Los desplazamientos son graduales y cambiaron de muestra a muestra. El que estos desplazamientos ocurran nos indica que la red hexagonal ha cambiado su tamaño. Se piensa que este cambio de tamaño puede ser ocasionado por la sustitución de átomos de Ga en la estructura wurtzita del InGaN y el hecho de que el desplazamiento haya sido hacia ángulos mayores indica que las distancias interplanares de la red han reducido su tamaño.

En la figura 40 se observa que la estructura cristalina no cambió. En las diferentes muestras se mantuvo la estructura tipo wurtzita, típica tanto del InN como del GaN. También se observa que el plano cristalino con difracción preferencial fue el (10-11).

### **5.5.2 Análisis de las propiedades ópticas en base a los resultados de catodoluminiscencia**

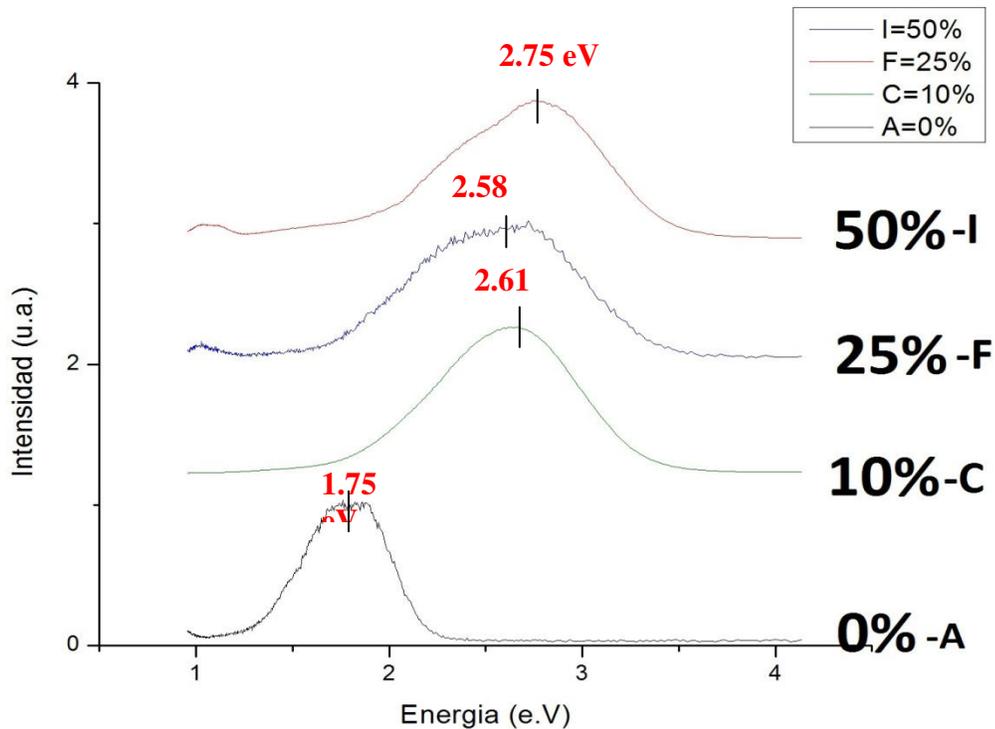
El GaN es un semiconductor con valor de brecha prohibida conocido de 3.4 eV (Pearton, S., 2000). el cual puede ser combinado con otros semiconductores pertenecientes al grupo III-V para formar dispositivos optoelectrónicos con características específicas.

Por su parte la banda prohibida del InN no es un valor que se conozca con certeza, algunos autores lo reportan entre 1.7 eV y 2.07 eV (Yoshimoto, N., et al, 1991), mientras que otros aun mantienen que el valor de su banda prohibida cae entre los 0.7 eV y los 1.9 eV (Yam, F. y Hassan, Z., 2008).

Debido a la introducción de galio en la red cristalina de InN se espera que haya un aumento en el ancho de la banda prohibida hacia los 3.4 eV (banda prohibida del GaN), mientras se aumenta gradualmente la concentración de Ga. Es decir, que se puedan obtener varillas a las cuales se les puede ajustar su banda prohibida desde los 1.7 eV hasta los 3.4 eV mientras se va aumentando la concentración de Ga en las muestras de InGaN.

Para conocer los valores de banda prohibida de las muestras que obtuvimos se realizaron mediciones de catodoluminiscencia. La figura 41 muestra los espectros de emisión de las muestras A, C, F e I tomados en cada caso sobre un grupo de varillas

para obtener una emisión significativa. Las mediciones se realizaron a una amplificación de 30 000x y con un voltaje de aceleración de 15 V



**Figura 41. Espectros de emisión de las muestras A,C F e I.**

En la Figura 41 se presentan los espectros de catodoluminiscencia para las muestras A, C, F e I. Es posible apreciar el corrimiento del pico de emisión de luminiscencia desde los 1.75 eV (Muestra A), que corresponde a la banda prohibida del InN hasta aproximadamente los 2.75 eV (Muestra I).

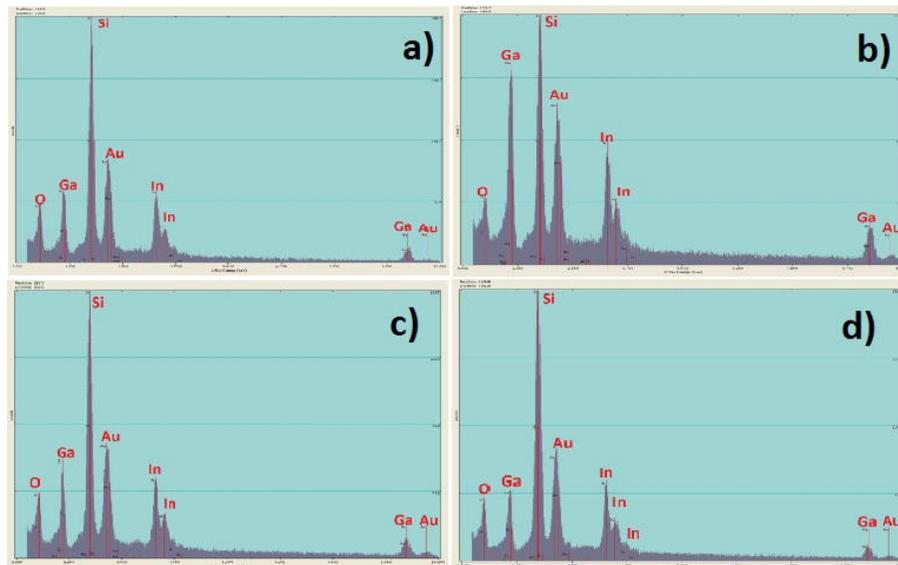
Esto nos dice dos cosas, primero que, dado que hay emisión de luminiscencia, el material tiene buena calidad cristalina. Y segundo, que la variación en los valores de la banda prohibida de las muestras se puede deber a la introducción de galio en su red cristalina.

Si observamos con detenimiento el espectro de catodoluminiscencia de la muestra F, este no sigue la tendencia de desplazamiento de el resto de las muestras, es decir que a mayor concentración haya un desplazamiento hacia mayores energías.

Esto se piensa que puede deberse a que, como los sustratos sobre los que se trabajo son grandes (1cm x 1cm), la forma en la que estuvieron expuestos los sustratos al flujo

de precursores, varíe de zona a zona. Es decir, es posible que la concentración de los materiales no sea uniforme a lo largo de todo el sustrato, debido a que por la forma y dirección que tuvo el sustrato durante la reacción, existieran zonas preferenciales de acumulación de material, mientras que en otras (esquinas por ejemplo) el flujo no era tan directo. Puede darse entonces el caso de que, así como se presentan varillas InGaN, pueden presentarse algunas que correspondan solo a InN, GaN o a concentraciones mucho más bajas de los componentes precursores.

Una forma de verificar, si es que existen, las diferencias en las concentraciones de material en el sustrato, es realizando mediciones de EDS a la muestra F en diferentes zonas, para obtener evidencia que nos indique si las concentraciones son uniformes o varían dependiendo de la zona donde se midan.



**Figura 42. Espectros de EDS correspondientes a la muestra F → Ga: 25%**

En la figura 42 se muestran las graficas de EDS que se obtuvieron en diferentes regiones del sustrato de la muestra F. Podemos observar una variación notable en los principales constituyentes de nuestro material InGaN.

En los espectros a) y c) el pico correspondiente a la emisión de Ga parece ser de la misma intensidad entre ellas, sin embargo en el espectro b) presenta una intensidad mayor. Por su parte el pico correspondiente al In también parece tener mayor intensidad en el espectro b).

Debido a que estos espectros de EDS fueron tomados de diferentes zonas pobladas de material nanoestructurado, podemos ver que las varillas resultantes tienen una composición y concentración de componentes variable en el mismo sustrato. Esto podría explicar la variación en la tendencia de el espectro de emisión de catodoluminiscencia (figura 41) donde la emisión de la muestra F no presenta el corrimiento hacia mayores energía que se esperaba. Posiblemente la zona donde se tomo ese espectro corresponde a una zona con mayor concentración de indio.

Los resultados anteriores (SEM, XRD, CL) nos indican que efectivamente, el crecimiento se está dando de forma unidimensional y que se están presentando cambios en la estructura interna del material, tales como cambio en las distancias interatómicas de la red cristalina y cambios en las energía de emisión de las muestras obtenidas.

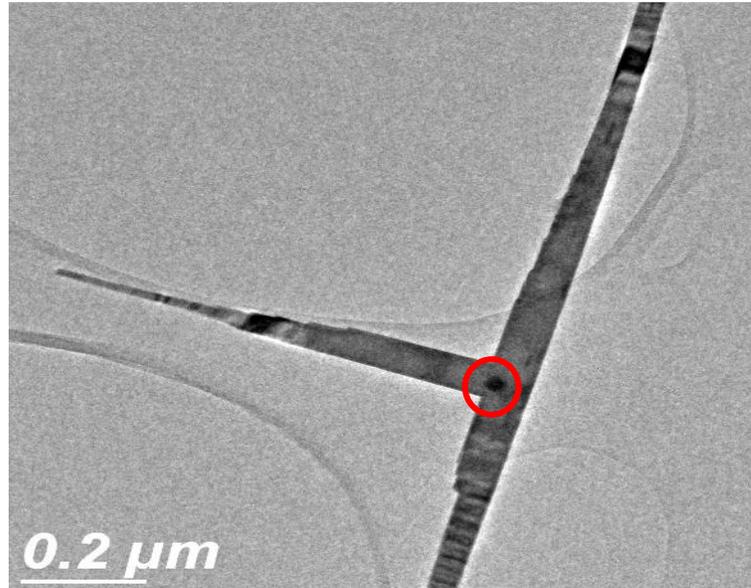
Probablemente estos cambios estén relacionados con los cambios que se hicieron en la concentración de los materiales metálicos precursores (In/Ga), lo cual nos da indicadores de que se están introduciendo átomos de galio en la red cristalina del InN.

Esto es un resultado importante, dado que nos brinda un precedente de cómo lograr la fabricación de nanovarillas, las cuales pueden tener una banda prohibida, ajustable a las necesidades optoelectrónicas. Esta banda prohibida puede ser controlada por la concentración de los componentes precursores. Además se tiene un método de fabricación de fácil montaje, económico y eficiente a temperaturas por debajo de los 900 °C.

### **5.5.3 Resultados de TEM**

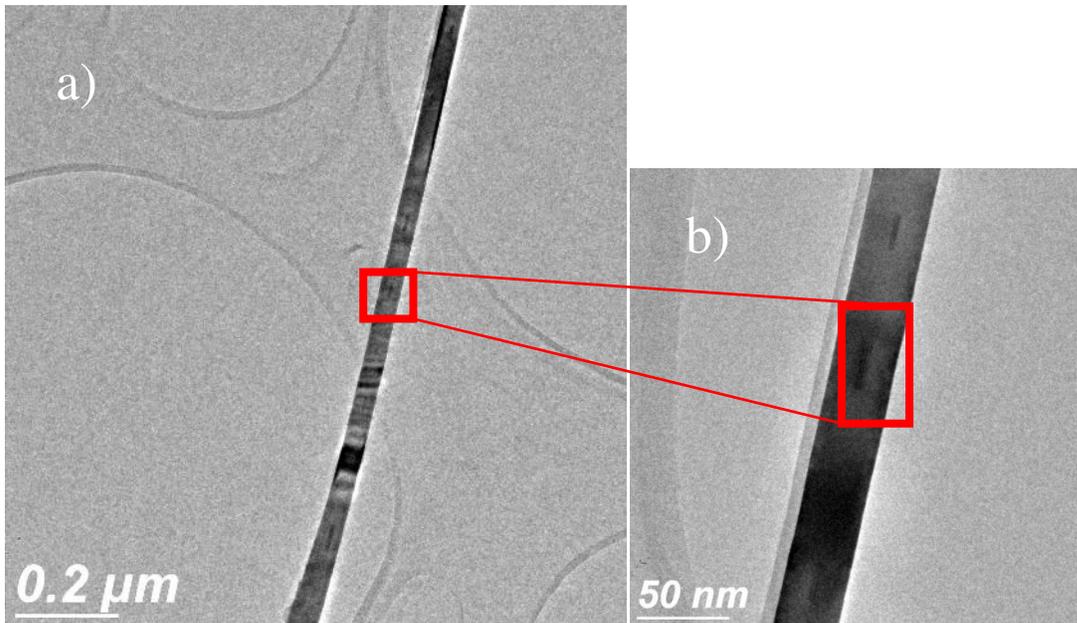
Se realizaron mediciones de TEM con el fin de determinar propiedades particulares de cada varilla (distancias interplanares, dirección de crecimiento y diámetro de las varilla). En las siguientes imágenes podemos observar las micrografías tomadas por medio de la técnica de microscopía de transmisión de electrones a dos diferentes muestras: A y F.

La Figura 43 muestra una micrografía de TEM de la muestra A, en la imagen se observan dos varillas en donde una parece haber nucleado a partir de la primer varilla. El ángulo entre las dos varillas es de  $90^\circ$ . El diámetro de las varillas en la parte central es de alrededor de 50 nm, pero mientras se aleja de esta zona se puede observar que va disminuyendo.



**Figura 43. Imagen de TEM de una varilla de la muestra A (Varilla A-1).**

En la Figura 44 se muestra que en el interior de la misma varilla se presentan formaciones alargadas de material con una longitud aproximada de 25 nm. Estas se presentaron en la mayoría de las varillas a espaciados similares entre ellas. Se observa que existen diferencias de contraste entre las formaciones alargadas en el interior y el resto de la varilla.



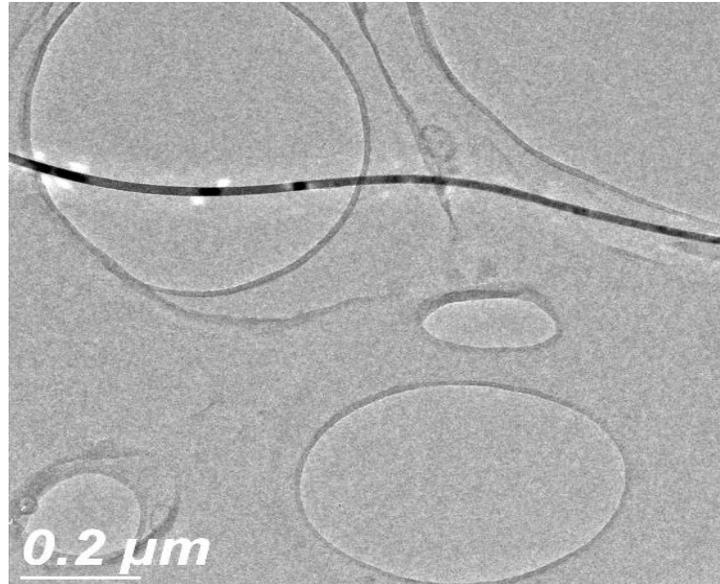
**Figura 44. A) Imagen de TEM de una varilla de la muestra A-1 , b) Amplificación de la imagen de la misma varilla.**

Cuando se analizan imágenes en TEM la existencia de diferencias de contraste en una muestra puede indicar dos cosas; diferencias en la composición del material o diferencias en el grosor de la muestra que se está analizando (Williams, D. y Carter, C.,2009).

Debido a las diferencias de contraste entre las imágenes podría pensarse que se puede tratar de diferencias en el grosor de la zona que se está observando debido a una mala preparación de la muestra, sin embargo se puede apreciar de la figura 44 b) que estas formaciones aparecen espaciadas aproximadamente a la misma distancia unas de otras.

Además estas formaciones estuvieron presentes en la mayoría de las varillas que se analizaron, manteniendo la distancia entre ellas aproximadamente igual en todas las varillas. Esto nos da una razón para pensar que se trata de material metálico (específicamente la aleación Au/In/Ga) que quedo atrapado en su interior mientras el cristal siguió creciendo. Además de lo anterior, se puede ver que el diámetro promedio de la varilla es de 25 nm.

En la Figura 45 se presenta otra varilla de la misma muestra la cual tiene una forma curva. Muchas de las varillas presentes en esta muestra se curvan en diferentes zonas. A lo largo de esta varilla también se observan formaciones alargadas en su interior.



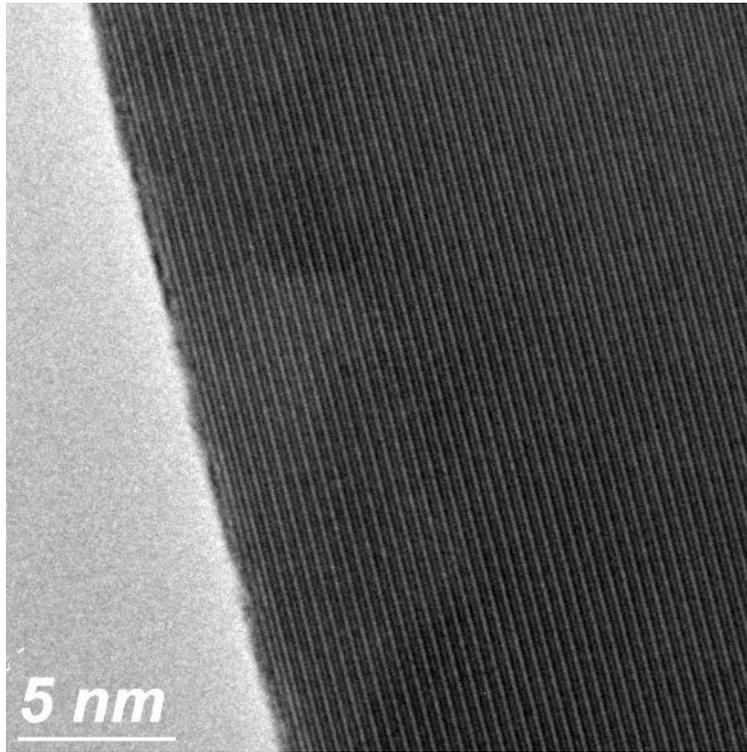
**Figura 45. Imagen de TEM muestra A-3.**

Las imágenes de las Figuras 44 y 45 son de la misma muestra. Se observa que tanto los diámetros como las longitudes son similares en las dos imágenes, esto es debido a que tuvieron el mismo tiempo de reacción y estuvieron expuestas a la misma concentración de materiales precursores. En ambas imágenes se observan las formaciones alargadas en el interior de la varilla, pero no se observan las partículas metálicas en sus puntas como se esperaba en un principio.

#### **5.5.3.1 Imágenes de TEM de alta resolución para muestra A**

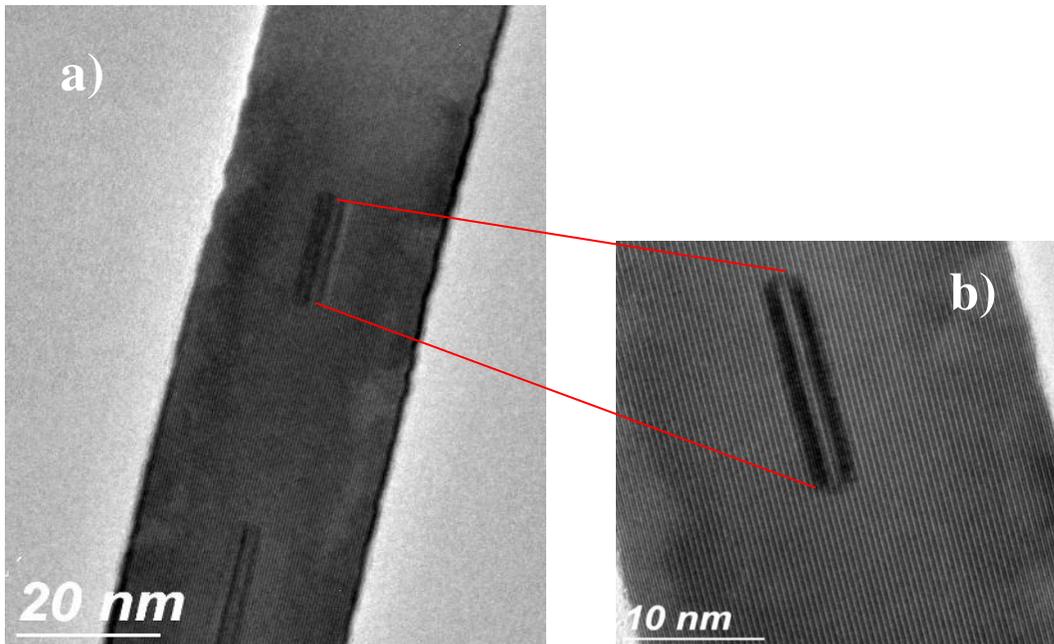
Las micrografías obtenidas mediante la técnica de TEM de alta resolución, nos permiten medir el espacio entre los planos cristalinos de una muestra. Las figuras 46, 47 y 48 corresponden a imágenes de alta resolución de diferentes varillas de la muestra A.

En la Figura 46 se muestra la imagen de TEM de alta resolución para la varilla A-1 de la muestra A. Se alcanzan a distinguir planos a lo largo de la sección transversal de la varilla lo que nos confirma que se trata de un material cristalino.



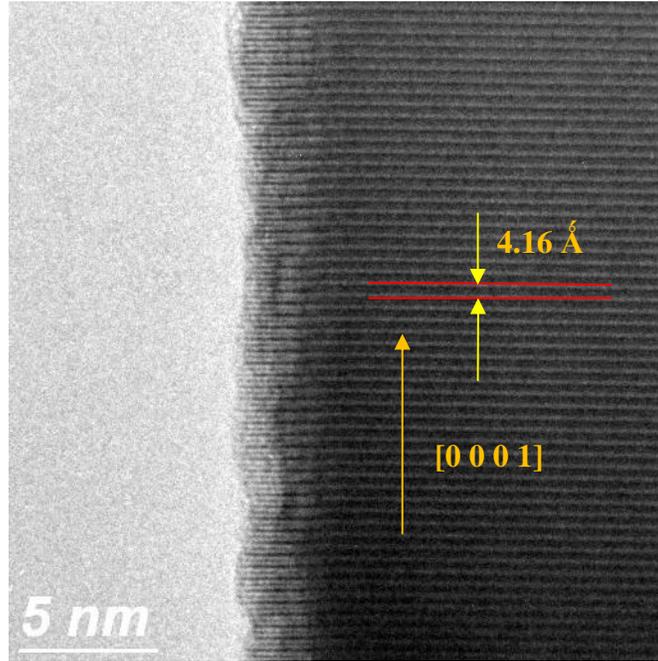
**Figura 46. Imagen de TEM alta resolución de una varilla A-1 de la muestra A.**

La imagen de alta resolución para la varilla A-2 se presenta en la Figura 47 b). Se pueden observar de nuevo las formaciones alargadas dentro de la varilla. En una imagen con una mayor amplificación, se puede observar que las formaciones alargadas dentro de la varilla mantienen la misma orientación de los planos que el resto de la varilla.



**Figura 47. A) Imagen de TEM de la varilla A-2 e la muestra A, b) Imagen de alta resolución de la varilla A-2.**

La Figura 48 presenta una imagen de TEM de alta resolución de una varilla perteneciente a la muestra A (varilla A-3). En la figura se pueden apreciar con detalle los planos cristalinos de la nanovarilla. Al medir la distancias entre sus planos se encontró un espaciamiento interplanar promedio de  $4.16 \text{ \AA}$ . Esta distancia corresponde a la familia de planos  $[0001]$  de acuerdo a lo reportado en la base de datos JCPDS-ICDD (Wong-Ng et al., 2001).



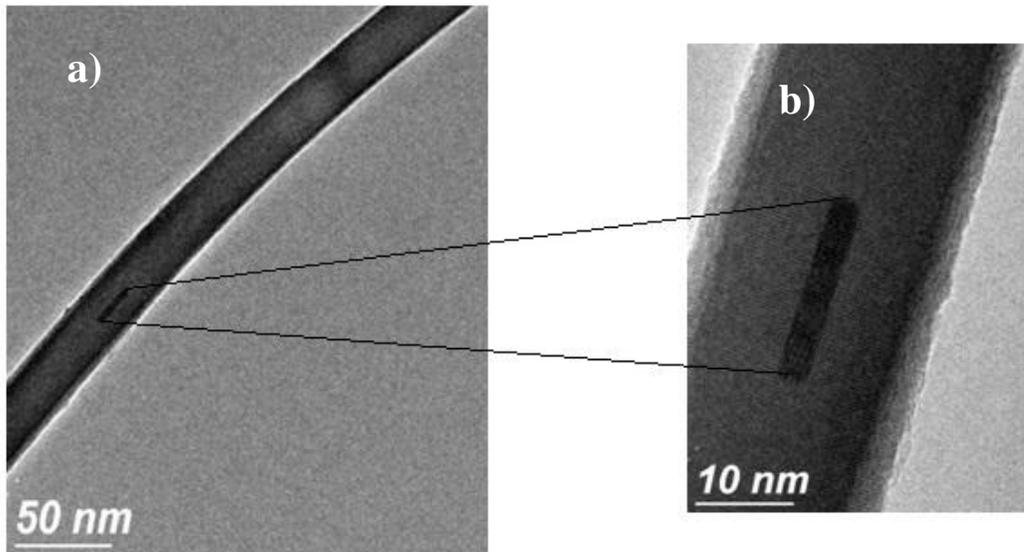
**Figura 48. Imagen de alta resolución de una varilla de la muestra A (Varilla A-3).**

Estos datos además, corresponden a la secuencia de apilamiento ABAB de la wurtzita y que corrobora la dirección [0001] como la dirección de crecimiento de las nanovarillas (Bhuiyan, A., *et al*, 2003).

#### **5.5.4 Imágenes de TEM de la muestra F**

En las siguientes figuras se muestran las imágenes de TEM de diferentes varillas de la muestra F.

En la Figura 49 a) observamos una varilla que presenta un diámetro de alrededor de 30 nm. Al igual que en las varillas presentes en la muestra A podemos observar en la figura 49 b) formaciones alargadas en el interior de la varilla de alrededor de 2 nm de diámetro, las cuales parecen estar presentes en todas las varillas.



**Figura 49. Imagen de TEM de una varilla de la muestra F (varilla F-1).**

De la misma forma que en las varillas de la muestra A, las varillas presentan una superficie lisa lo cual según algunos autores (Bertness, K. *et al* (2007), Chávez K. (2011), Chen, X. *et al* (2000), He, M. *et al* (2000)) puede estar relacionado con el sustrato en el que fueron crecidas, presentando varillas rugosas para sustratos cristalinos y varillas lisas para sustratos amorfos,

En la figura 50 podemos observar dos tipos de varillas, algunas son curvas por secciones, mientras que otras son completamente rectas. Aunque los diámetros no permanecen iguales entre ellas, no parecen superar los 50 nm.

Se exploraron las puntas de las varillas para identificar si existían partículas metálicas las cuales corresponderían al proceso de crecimiento VLS, sin embargo no se observaron partículas en la punta de ninguna de las varillas. Esto indica que el crecimiento de la nanovarilla se da a partir de la semilla metálicas saturada de material y continua perpendicularmente a ella, manteniéndola en el fondo en vez de llevarla en la punta como algunos autores han propuesto (Lee et al., 2004; Bertness, K., Roshko, A., Mansfield, L., Harvey, T. y Sanford, N., 2007; Duan, X. y Lieber, C., 2000).

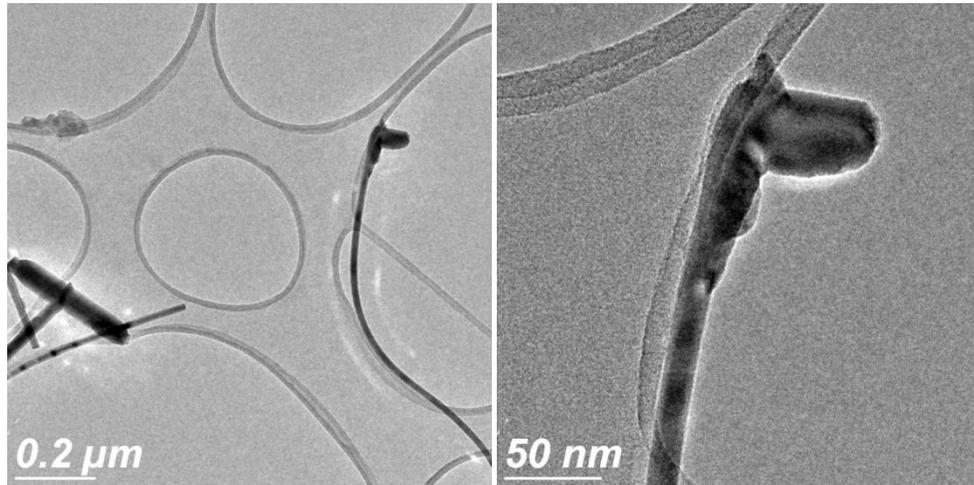


Figura 50. Imágenes de TEM de la muestra F (varilla F-2).

#### 5.5.4.1 Imágenes de TEM de alta resolución para muestra F

La Figura 51 b) presenta la imagen de TEM de una varilla de la muestra F (F-2) y la figura 51 a) la imagen de alta resolución de TEM de la misma varilla. Se observa que la orientación de los planos es perpendicular a la dirección preferencial de crecimiento de las varillas.

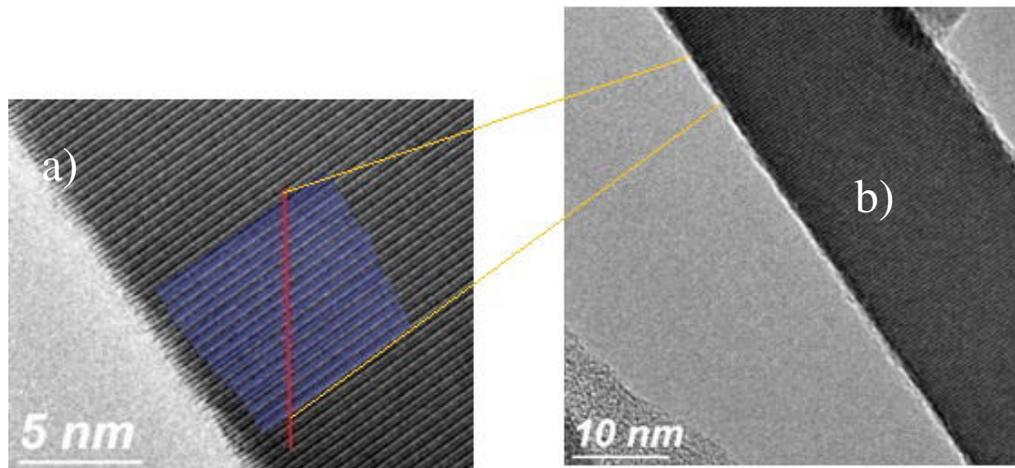


Figura 51. Imagen de alta resolución de la muestra F (varilla F-2).

En la Figura 52 a) se muestra la imagen de TEM de una varilla (F-2) de la muestra F y en la figura 52 b) la imagen de alta resolución de la misma varilla.

Nuevamente se observa que la orientación de los planos es perpendicular a la dirección de crecimiento preferencial (dirección c). En las muestras de InGaN al 25% (Muestra F) se obtuvo una distancia interplanar promedio de 3.9 Å (medida a partir de las varillas F-1 y F-2), lo cual va de acuerdo con la tendencia encontrada por DRX, donde se esperaba que al introducir átomos de menores diámetros la red de InGaN, las distancias interplanares tenderían a reducirse.

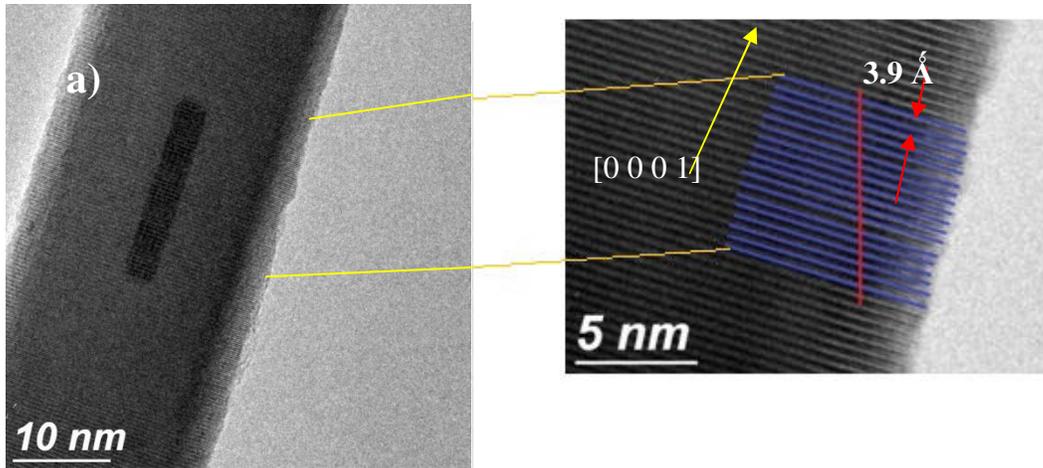


Figura 52. Imagen de alta resolución de una varilla en la muestra (varilla F-2).

Como se observa en las imágenes de alta resolución, el crecimiento de las varillas se dio a lo largo de la dirección c correspondiente al plano [0001], lo cual es típico de los nitruros del grupo III (Vurgaftman, I., Meyer, J. y Ram-Mohan, L., 2001).

## 5.6 Discusiones generales

### 5.6.1 Formación de partículas de oro

Las partículas de oro que se utilizaron en este experimento, fueron crecidas *in-situ*. Se depositó por evaporación térmica una película de oro de entre 200 y 300 nm. Dado que el oro no es compatible en el sustrato, el aumento de la temperatura se traduce en un aumento en el área superficial del oro reduciendo de esta manera su área de contacto y formando esferas, las cuales son estabilizadas por fuerzas de cohesión.

El balance de fuerzas de cohesión y adhesión es el causante de la formación de gotas. Si la fuerza de cohesión es mayor se forman gotas. Si la fuerza de adherencia es

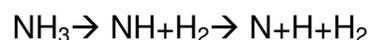
mayor, no habrá formaciones esféricas, en cambio se presentarán geometrías que den lugar a una mayor área de contacto entre el oro y el sustrato (películas, semiesferas entre otras). Las formaciones esféricas estuvieron distribuidas uniformemente por todo el sustrato y tenían diámetros similares entre los 250 y 300 nm.

Originalmente se pensaba que la gota metálica actuaría como promotor de sitios de nucleación para la formación de las nanovarillas siguiendo el proceso vapor-liquido-sólido (Park y Prokes, 2007). Sin embargo, en las muestras analizadas, no se encontró material metálico en la punta de las varillas. Esto sugiere un crecimiento tipo V-S (vapor-sólido) o VLS en caso de que el material metálico haya quedado atrapado dentro de la nanovarilla.

### 5.6.2 Formación de las varillas

Con base en los resultados obtenidos se propone el siguiente proceso de formación para las nanovarillas de InGaN.

1. Al introducir amoníaco y elevar la temperatura del horno por encima de los 650°C se consigue formar vapor de nitrógeno, ya que el  $\text{NH}_3$  por efectos de la temperatura sufrirá descomposición térmica gradual (García et al., 2008) en:



El vapor de nitrógeno resultante será transportado posteriormente a la superficie de cuarzo que contiene las partículas de oro. El amoníaco tiene dos funciones; una es como gas de arrastre para transportar el vapor de indio/galio al sustrato y la segunda es que funcione como precursor de nitrógeno en la reacción.

2. Al seguir elevando la temperatura del horno, se formarán vapores metálicos de los precursores (Ga/In). El vapor metálico se genera como resultado de la presión de vapor asociada a cada elemento (In/Ga) así como a la presión generada en el tubo al incrementar la temperatura. Este vapor es primeramente transportado hacia las gotas metálicas con ayuda del gas de arrastre y una vez

ahí es difundido a través de las gotas metálicas, formando aleaciones metálicas de In/Au, Ga/Au o In/Ga/Au. Al haber un suministro continuo de metales en fase gas este llevará a las gotas de oro a la saturación.

3. El nitrógeno atómico que se formó de la descomposición de  $\text{NH}_3$  reaccionará en la superficie de las partículas metálicas (oro) cuando estas se encuentren saturadas de precursores metálicos (indio-galio), dando lugar a la nitruración y al crecimiento en una sola dimensión siguiendo el proceso vapor-sólido.
4. Como el sistema sigue siendo provisto de material metálico durante el proceso, el material que siga llegando a la superficie de la varilla crecerá de manera ordenada siguiendo el arreglo cristalino previamente establecido durante la nucleación. El material que no sea absorbido se perderá en forma gaseosa.
5. El diámetro de las nanovarillas podría ser controlado al variar el grado de la supersaturación de nitrógeno en las gotas de metal (indio y/o galio), modificando el flujo, o cambiando la temperatura del sustrato (Vaddiraju, S. et al, 2005). La gota de oro sirve sólo como captora de los reactivos pero permanece inerte químicamente durante el proceso.
6. La temperatura a la que se llevó a cabo la reacción fue elegida de manera que fuera lo suficientemente alta para lograr la descomposición térmica del  $\text{NH}_3$  y la generación de vapores por efecto de su presión de vapor In/Ga pero lo suficientemente baja para evitar la descomposición del InN. De esta manera se pudieron conseguir nanovarillas monocristalinas de alta calidad con buenas propiedades luminiscentes.
7. El diámetro de las varillas en general varió entre los 20 y 60 nm. Por su parte, la longitud de las varillas llegó a alcanzar hasta 14 micrómetros. El diámetro de las varillas no se verá afectado por el tiempo de reacción, sin embargo la longitud de las varillas puede ser delimitado por el tiempo en el que el sistema sea provisto de material.

En la Figura 53 se muestra de forma esquemática la propuesta de crecimiento realizada para la formación de nanovarillas de InN y InGaN.



Figura 53. Propuesta del modelo de crecimiento de las varillas.

### 5.6.3 Discusión de XRD y catodoluminiscencia

Los análisis de XRD y catodoluminiscencia nos ofrecieron evidencia para poder afirmar tres cosas:

1. El material (InGaN) que se está obteniendo presenta buena calidad cristalina. El difractograma correspondiente a las varillas de InN y de InGaN coinciden con la fase wurtzita característica de los nitruros del grupo III. Esto nos dice que el InGaN al ir variando la concentración de sus componentes precursores no altera su estructura cristalina.
2. El corrimiento tanto en los picos de XRD hacia ángulos mayores (distancias interplanares menores), así como en la emisión de catodoluminiscencia hacia el azul (mayor energía), indica que la incorporación de Ga a la red cristalina del InGaN ha sido exitosa bajo estas condiciones experimentales. Esto nos indica que este es un método eficiente para poder crecer material unidimensional, con buena calidad cristalina y con banda prohibida ajustable a las necesidades tecnológicas.
3. Finalmente, bajo estas condiciones experimentales, se logró encontrar un punto de concentración de precursores metálicos, en el cual aun es posible obtener

InGaN con crecimiento unidimensional. Por encima de esta concentración de precursores el InGaN perdió la morfología de varillas.

Se piensa que se puede aumentar la concentración de galio en el InGaN, pero para esto sería necesario un aumento en la temperatura de reacción, pero esto podría generar problemas como disociación del In o una disminución en la calidad cristalina.

#### **5.6.4 Discusión de TEM**

Las imágenes de TEM (alta y baja resolución) nos ofrecieron una forma de poder explorar la morfología individual de las varillas.

1. Se encontró que los diámetros promedio están entre los 20 nm y los 60 nm.
2. La superficie de las varillas es lisa y presenta algunas zona que se curvan a lo largo de ellas.
3. Se observaron formaciones alargadas en la zona interna de las varillas, las cuales debido al contraste de la imagen y al espaciado equidistante entre ellas, se cree son de naturaleza metálica, lo cual sugeriría un crecimiento basal a partir de las gotas metálicas saturadas de material.
4. Finalmente se midieron las distancias entre planos cristalinos del InN y del InGaN. Sus distancias interplanares correspondieron a la secuencia de apilamiento de los planos tipo ABABAB a lo largo de la dirección C [ 0 0 0 1], típico de las estructuras hexagonales de nitruros del grupo III.

## Capítulo 6

---

### Conclusiones

Las conclusiones a las que se llegaron fueron las siguientes:

- ✓ A través del método CVD es posible el crecimiento unidimensional de nitruros semiconductores en forma de varillas.
- ✓ Las condiciones experimentales para lograrlo fueron:
  - Flujo de amoniaco de 100 ml/min
  - Temperatura de reacción de 800 grados Celsius
  - Tiempo de reacción de 30 minutos.
- ✓ La longitud de las varillas fue de varios micrómetros. Esto nos indica que se pueden obtener varillas a menores tiempos de reacción.
- ✓ Los diámetros variaron, pero por lo general no excedieron los 60 nm.
- ✓ Fue posible alcanzar y superar el límite establecido en la literatura de 20% de galio en la red cristalina de InGaN logrando obtener concentraciones de galio hasta el 50 %.
- ✓ Este límite se alcanzo sin modificar las condiciones de temperatura, pero es posible que al aumentar la temperatura el límite se pueda superar. Sin embargo, esto representa la posibilidad de la desorción de In de la red.
- ✓ Se obtuvieron nanovarillas de buena calidad cristalina con emisión luminiscente.
- ✓ Al variar la concentración de galio dentro del InGaN se logró modificar el valor de la banda prohibida de las varillas desde 1.75 hasta 2.7 eV.

- ✓ Al lograr lo anterior, se pueden diseñar varillas con un ancho de banda prohibida específico, dependiendo de las necesidades para las que se crezcan.
- ✓ La estructura cristalina de las varillas obtenidas es del tipo wurtzita.
- ✓ Aunque las partículas de oro pudieron ayudar a dar un crecimiento más localizado, no parecen ser el factor determinante para el crecimiento unidimensional.

## Referencias bibliográficas:

---

- Alferov, Z. (1998). *The history and future of semiconductor heterostructures. Semiconductors*, 32(1), pp.1--14.
- Berger, L. (1997). *Semiconductor materials*. 1st ed. Boca Raton: CRC Press.
- Bertness, K., Roshko, A., Mansfield, L., Harvey, T. and Sanford, N. (2007). Nucleation conditions for catalyst-free GaN nanowires. *Journal of crystal growth*, 300(1), pp.94--99.
- Bhuiyan, A., Hashimoto, A. and Yamamoto, A. (2003). Indium nitride (InN): A review on growth, characterization, and properties. *Journal of Applied Physics*, 94(5), pp.2779--2808.
- Boutros, K. (1996). Low-Temperature Growth of High Quality In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N by Atomic Layer Epitaxy KS Boutros, JC Roberts, FG McIntosh, EL Piner\*, NA El-Masry', and SM Bedair Electrical and Computer Engineering Department,\* Material Science and Engineering Department North Carolina State University, Raleigh, NC 27606. *Cambridge Univ Press*.
- Brock, S. (2004). *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* By Guozhang Cao (University of Washington). Imperial College Press (distributed by World Scientific): London. 2004. xiv+ 434 pp. ISBN 1-86094-415-9. *Journal of the American Chemical Society*, 126(44), pp.14679--14679.
- Carbajal Arízaga, G., Chávez Hernández, K., Castro, N., Herrera Zaldivar, M., García Gutiérrez, R. and Contreras López, O. (2012). Synthesis and Characterization of GaN Rods Prepared by Ammono-Chemical Vapor Deposition. *Advances in Chemical Engineering and Science*, [online] 02(02), pp.292-299. <http://dx.doi.org/10.4236/aces.2012.22034>
- Carnevale, S., Yang, J., Phillips, P., Mills, M. and Myers, R. (2011). Three-Dimensional GaN/AlN Nanowire Heterostructures by Separating Nucleation and Growth Processes. *Nano Letters*, [online] 11(2), pp.866-871. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1021/nl104265u>
- Chavez Hernandez, K. (2011). *Crecimiento de nitruro de galio nanoestructurado*. Tesis de Maestría. Centro de Investigación y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, México.
- Chen, X., Li, J., Cao, Y., Lan, Y., Li, H., He, M., Wang, C., Zhang, Z. and Qiao, Z. (2000). Straight and smooth GaN nanowires. *Advanced Materials*, 12(19), pp.1432--1434.

- Cheng, G., Zhang, L., Zhu, Y., Fei, G., Li, L., Mo, C. and Mao, Y. (1999). Large-scale synthesis of single crystalline gallium nitride nanowires. *Applied physics letters*, 75(16), pp.2455--2457.
- Choi, H. (2012). Vapor--Liquid--Solid Growth of Semiconductor Nanowires. *Springer*, pp.1--36.
- Choy, K. (2003). Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in materials science*, 48(2), pp.57--170.
- Danese, A. G.; Curti, F. G. y Bartynski, R. A. (2004) "Quantum size effect induced modification of the chemisorption properties of thin films", *Phys. Rev. B* 70, 165420.
- Duan, X. y Lieber, C. (2000). Laser-assisted catalytic growth of single crystal GaN nanowires. *Journal of the American Chemical Society*, 122(1), pp.188--189.
- Eujung, C. (2009). *GaN bases heterostructure growth and application to electronic devices and gas sensors*. Tesis de doctorado. University of Michigan. Recuperada de: <http://www.lib.umich.edu/>.
- Flegler, S., Heckman, J. and Klomparens, K. (1995). *Scanning and transmission electron microscopy*. 1st ed. New York: Oxford University Press.
- Fultz, B. and Howe, J. (2008). *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. 1st ed. Berlin: Springer.
- Gucsik, A. (2009). *Cathodoluminescence and its application in the planetary sciences*. 1st ed. Berlin: Springer.
- Han, W., Fan, S., Li, Q. and Hu, Y. (1997). Synthesis of gallium nitride nanorods through a carbon nanotube-confined reaction. *Science*, 277(5330), pp.1287--1289.
- He, M., Minus, I., Zhou, P., Mohammed, S., Halpern, J., Jacobs, R., Sarney, W., Salamanca-Riba, L. and Vispute, R. (2000). Growth of large-scale GaN nanowires and tubes by direct reaction of Ga with NH<sub>3</sub>. *Applied Physics Letters*, 77(23), pp.3731--3733.
- Johnson, W., Parson, J. and Crew, M. (1932). Nitrogen compounds of gallium. iii. *The Journal of Physical Chemistry*, 36(10), pp.2651--2654.
- Juza, R. and Hahn, H. (1938). "Über die kristallstrukturen von Cu<sub>3</sub>N, GaN und InNmetallamide und metallnitride. *Zeitschrift" uranorganische und allgemeine Chemie*, 239(3), pp.282--287.

- Keller, S., Keller, B., Kapolnek, D., Abare, A., Masui, H., Coldren, L., Mishra, U. and Baars, S. (1996). Growth and characterization of bulk InGaN films and quantum wells. *Applied Physics Letters*, [online] 68(22), pp.3147-3149. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1063/1.115806>
- Krawitz, A. (2001). *Introduction to diffraction in materials, science, and engineering*. 1st ed. New York: John Wiley.
- Laskar, M., Carnevale, S., Sarwar, A., Phillips, P., Mills, M. and Myers, R. (2013). Molecular beam epitaxy of graded-composition InGaN nanowires. *Journal of electronic materials*, 42(5), pp.863--867.
- Lee, S., Choi, H., Pauzauskie, P., Yang, P., Cho, N., Park, H., Suh, E., Lim, K. and Lee, H. (2004). Gallium nitride nanowires with a metal initiated metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) approach. *physica status solidi (b)*, 241(12), pp.2775--2778.
- Liu, L. and Edgar, J. (2002). Substrates for gallium nitride epitaxy. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37(3), pp.61--127.
- Matsuoka, T., Tanaka, H., Sasaki, T. and Katsui, A. (1988). GaAs and related compounds. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 106(cap 3), p.141.
- Matsuoka, T., Yoshimoto, N., Sasaki, T. and Katsui, A. (1992). Wide-gap semiconductor InGaN and InGaIn grown by MOVPE. *Journal of Electronic Materials*, 21(2), pp.157-163.
- McCluskey, M., Van de Walle, C., Master, C., Romano, L. and Johnson, N. (1998). Large band gap bowing of In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N alloys. *Applied physics letters*, 72(21), pp.2725--2726.
- Microscopy. ethz. ch, (2014). *scanning electron microscopy*. Recuperado de: <http://www.microscopy.ethz.ch/sem.htm>
- Morkoc., H. (1999). *Nitride semiconductors and devices*. 1st ed. Berlin: Springer.
- Nakamura, S., Senoh, M., Iwasa, N. and Nagahama, S. (1995). High-Brightness InGaN Blue, Green and Yellow Light-Emitting Diodes with Quantum Well Structures. *Japanese Journal of Applied Physics*, [online] 34(Part 2, No. 7A), pp.L797-L799. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1143/jjap.34.L797>
- Nakamura, S. (1998). The roles of structural imperfections in InGaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes. *Science*, 281(5379), pp.956--961.

- Nalwa, H. (2002). *Nanostructured materials and nanotechnology*. 1st ed. San Diego: Academic Press.
- Nano-physics.pbworks.com, (2014). *nano-physics / Group 2*. [online] recuperado de: <http://nano-physics.pbworks.com/w/page/12296663/Group%202>
- Naranjo Vega, F. (2003). *Crecimiento, fabricación y caracterización de diodos electroluminiscentes basados en pozos cuánticos de InGaN*. Tesis de doctorado. Universidad Politécnica de Madrid. Escuela técnica superior de ingenieros de telecomunicación.
- Ozawa, L. (1990). *Cathodoluminescence*. 1st ed. Tokyo, Japan: Kodansha.
- Pearton, S. (2000). *GaN and related materials II*. 1st ed. Australia: Gordon & Breach Science Publishers, p.93.
- Phillips, J. (1973). *Bonds and bands in semiconductors*. 1st ed. New York: Academic Press.
- Recursostic.educacion.es, (2014). *Proyecto Biosfera*. [online] Recuperado de: <http://recursostic.educacion.es/ciencias/biosfera/web/alumno/1bachillerato/cristalizacion/contenido1.htm>
- Sakharov, A., Lundin, W., Zavarin, E., Sinitsyn, M., Nikolaev, A., Usov, S., Sizov, V., Mikhailovsky, G., Cherkashin, N., Hytch, M. and others, (2009). Effect of strain relaxation on active-region formation in InGaN/(Al) GaN heterostructures for green LEDs. *Semiconductors*, 43(6), pp.812--817.
- Seeger, K. (2004). *Semiconductor physics*. 1st ed. Berlin: Springer.
- Shalish, I., Seryogin, G., Yi, W., Bao, J., Zimmerler, M., Likovich, E., Bell, D., Capasso, F. and Narayanamurti, V. (2009). Epitaxial catalyst-free growth of InN nanorods on c-plane sapphire. *Nanoscale research letters*, 4(6), pp.532--537.
- Shimizu, M., Hiramatsu, K. and Sawaki, N. (1994). Metalorganic vapor phase epitaxy growth of  $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN})_n$  layered structures and reduction of indium droplets. *Journal of Crystal Growth*, [online] 145(1-4), pp.209-213. Recuperado de: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(94\)91052-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(94)91052-9)
- Sizov, V., Tsatsul'nikov, A. and Lundin, V. (2008). InGaN nanoinclusions in an AlGaIn matrix. *Semiconductors*, 42(7), pp.788--793.
- Takahashi, K., Yoshikawa, A. and Sandhu, A. (2007). *Wide bandgap semiconductors*. 1st ed. Berlin: Springer.

- Tf.uni-kiel.de, (2014). *6.3.1 Basics of TEM and the Contrast of Dislocations*. Recuperado de:  
[http://www.tf.unikiel.de/matwis/amat/def\\_en/kap\\_6/backbone/r6\\_3\\_1.html](http://www.tf.unikiel.de/matwis/amat/def_en/kap_6/backbone/r6_3_1.html)
- Tyagi, M. (1991). *Introduction to semiconductor materials and devices*. 1st ed. New York: Wiley.
- Vaddiraju, S., Mohite, A., Chin, A., Meyyappan, M., Sumanasekera, G., Alphenaar, B. and Sunkara, M. (2005). Mechanisms of 1D crystal growth in reactive vapor transport: Indium nitride nanowires. *Nano letters*, 5(8), pp.1625--1631.
- Vij, D. (1998). *Luminescence of Solids*. 1st ed. Boston, MA: Springer US.
- Vurgaftman, I., Meyer, J. and Ram-Mohan, L. (2001). Band parameters for III--V compound semiconductors and their alloys. *Journal of applied physics*, 89(11), pp.5815--5875.
- Wagner, R. and Ellis, W. (1964). Vapor Liquid Solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, 4, p.89.
- Wang, D., Xu, S., Zhang, J., Chen, K., Bi, Z., Zhang, L., Meng, F., Ai, S. and Hao, Y. (2012). Growth of InGaN films on c-plane sapphire substrates with an AlN nucleation layer by using metal-organic chemical-vapor deposition. *Journal of the Korean Physical Society*, 61(4), pp.618--622.
- Williams, D. and Carter, C. (2009). *Transmission electron microscopy*. 1st ed. New York [u.a.]: Plenum Press.
- Wu, J., Walukiewicz, W., Yu, K., III, J., Haller, E., Lu, H., Schaff, W., Saito, Y. and Nanishi, Y. (2002). Unusual properties of the fundamental band gap of InN. *Applied Physics Letters*, [online] 80(21), pp.3967-3969. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1482786>
- Yam, F. and Hassan, Z. (2008). InGaN: An overview of the growth kinetics, physical properties and emission mechanisms. *Superlattices and Microstructures*, 43(1), pp.1--23.
- Yang, P., Wu, Y. and Fan, R. (2002). Inorganic semiconductor nanowires. *International Journal of Nanoscience*, 1(01), pp.1--39.
- Yoo, J. (2012). *Luminescence Characterizations of Semiconductor Nanostructures*. Springer, pp.225--250.
- Yoshimoto, N., Matsuoka, T., Sasaki, T. and Katsui, A. (1991). Photoluminescence of InGaN films grown at high temperature by metalorganic vapor phase

epitaxy. *Applied physics letters*, 59(18), pp.2251--2253.

Yu, P. and Cardona, M. (2005). *Fundamentals of semiconductors*. 1st ed. Berlin: Springer.

Zhou, W. and Wang, Z. (2007). *Scanning microscopy for nanotechnology*. 1st ed. New York: Springer.

Zhu, J. and Fan, S. (1999). Nanostructure of GaN and SiC nanowires based on carbon nanotubes. *Journal of materials research*, 14(04), pp.1175